ENCYCLOPÉDIE

CHIMIQUE

PUBLIÉE SOUS LA DIRECTION DE

M. FREMY

Membre de l'Institut, professeur à l'École polytechnique, directeur du Muséum
Membre du Conseil supérieur de l'instruction publique

PAR UNE RÉUNION

D'ANCIENS ÉLÈVES DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE, DE PROFESSEURS ET D'INDUSTRIELS

ET NOTAMMENT DE

MM. ALFROY, chimiste industriel; AUDOUIN, ing. en chef des travaux chim. à la Compagnie parisienne du gaz
H. BECQUEREL, répétiteur à l'École polytechnique; BERTHELOT, sénateur, membre de l'Institut
M. BOURGEOIS, ancien élève de l'École polytechnique, attaché au laboratoire de géologie du Collège de France
BOURGOIN, professeur à l'École de pharmacie; CAMUS, directeur de la Compagnie du gaz
Ad. CARNOT, directeur des études de l'École des Mines; CHASTAIN, pharmacien en chef de la Pitié;
CLOEZ, examin. de sortie à l'École polytechnique; CLOEZ fils, répét. à l'École polytechnique
CURIE (J.), préparateur du cours de minéralogie à la Sorbonne
DEBIZE, ing. en chef des man. de l'État; DEBRAY, membre de l'Institut; DECAUX, s.-direct. des teintures aux Gobelins
DEHÉRAIN, professeur au Muséum; DITTE, professeur à la Faculté des sciences de Caen
DUQUESNAY, ingénieur des manufactures de l'État; DUCLAUX, professeur à l'Institut agronomique
EUVERTE, dir. des forges de Terre-Noire; De FORCRAND, docteur ès-sciences; GARNIER (Jules), ing. civil des Mines
GAUDIN, ancien élève de l'École polytechnique, professeur de chimie; GIRARD, dir. du laboratoire municipal
GRANDEAU, doyen de la Faculté des sciences de Nancy; JOLY, maître de conférences à l'École normale
L. GRUNER, inspecteur général des mines; HALLER, maître de conférences de chimie organique à la Faculté de Nancy
HENRIVAUX, s.-dir. de la manuf. des glaces de St-Gobain; JOANNIS, docteur ès-sciences, agrégé de l'Université
JOULIE, pharmacien en chef de l'hospice Dubois; JUNGFLEISCH, professeur à l'École de pharmacie
KOLB, directeur des usines de produits chimiques du Nord
LEMOINE, ing. en chef des ponts-et-chaus.; LEIDIÉ, pharm. en chef de l'hôpital Necker; LODIN, ing. des Mines
MALLARD, prof. à l'École des Mines; MARGOTTET, prof. à la fac. des sc. de Montpellier
MARGUIN, ancien élève de l'École polytechnique; MOISSAN, Agrégé à l'École de pharmacie
MOUTIER, exam. de sortie à l'École polytechnique; NIVOIT, prof. à l'École des p.-et-ch.; OGIER, doct. ès-sciences
PABST, s.-direct. du labor. municipal; PARMENTIER, s.-direct. du labor. d'enseig. chim. de la Faculté des sciences
PECHINET, direct. des usines de prod. chim. du Midi; RIBAN, direct. du labor. d'enseig. de la Sorbonne
PORTEZ, pharm. en chef de l'hôpital de Lourcine; PRUNIER, prof. à l'École sup. de pharmacie
SARRAU, ingénieur en chef des poudres et salpêtres; SCHLAGDENHAUFFEN, prof. à la Faculté de médecine de Nancy
SCHLŒSING, m. de l'Institut, prof. au Conserv. des arts et métiers; SOREL, anc. ing. des manufactures de l'État
TERREIL, aide naturaliste au Muséum; TERQUEM, professeur à la Faculté de Lille
URBAIN, répét. à l'École centrale des arts et manufactures; VIEILLE, ingén. des poudres et salpêtres
VILLIERS, chef des travaux pratiques à l'École de pharmacie
VIOLLE, prof. à la Faculté des sciences de Lyon, etc.

TOME VI ou TOME I DE LA CHIMIE ORGANIQUE

1° **GÉNÉRALITÉS** (TEXTE ET TABLES, pages 1 à 120)

Par M. VILLIERS, AGRÉGÉ A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

2° **CARBURES D'HYDROGÈNE** (TEXTE ET TABLES, pages 1 à 762)

Par M. BOURGOIN, PROFESSEUR A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

PARIS

DUNOD, ÉDITEUR

LIBRAIRIE DES CORPS NATIONAUX DES PONTS ET CHAUSSÉES, DES CHEMINS DE FER
DES MINES ET DES TÉLÉGRAPHES

49, Quai des Augustins, 49

1883

ENCYCLOPÉDIE CHIMIQUE

CHIMIE ORGANIQUE

GÉNÉRALITÉS

Par M. A. VILLIERS

Docteur ès sciences, agrégé à l'École supérieure de pharmacie de Paris.

CHAPITRE PREMIER

NATURE DES COMPOSÉS ORGANIQUES

1. La chimie organique a été longtemps regardée comme une science distincte de la chimie minérale. Les premiers composés dont elle s'est proposé l'étude étant des composés naturels, produits soit par les végétaux, soit par les animaux, on attribua leur formation à une influence spéciale de la vie soit végétale, soit animale, et pendant longtemps la synthèse directe des composés organiques à partir des éléments fut-elle regardée comme impossible; ou, pour mieux dire, ce problème ne fut même pas posé.

Les composés organiques furent donc regardés comme créés par des forces mystérieuses appelées *forces vitales*, dont les moyens d'action étaient supposés tout à fait étrangers à ceux dont nous pouvons disposer dans les laboratoires. On admit qu'ils devaient conserver dans leur nature et leurs propriétés le caractère particulier de leur formation. On les considéra donc comme essentiellement distincts des composés minéraux, susceptibles d'être formés de toutes pièces par l'union directe de leurs éléments. C'est là un des exemples fréquents où des théories vagues, ou plutôt des mots sans signification réelle, ont retardé le progrès des sciences.

Aujourd'hui, comme nous le verrons, la synthèse chimique a permis de produire, par des procédés comparables à ceux employés dans la chimie minérale, des corps identiques aux produits naturels qui se forment dans la vie des animaux et

des végétaux. Elle a permis d'en reproduire une infinité de nouveaux, et la chimie organique ne doit plus être regardée que comme un chapitre particulier de la chimie générale. Ajoutons de suite que ce chapitre a atteint un développement beaucoup plus considérable que tous les autres.

La chimie organique est la partie de la chimie qui s'occupe de l'étude des composés du carbone. Mais il faut tout d'abord établir une distinction entre les corps organiques et les corps organisés. Les corps organiques sont des substances ayant une composition définie, susceptibles, du moins dans un grand nombre de cas, de cristalliser à l'état solide, et de bouillir à une température constante, à l'état liquide, de même que les substances minérales. Les corps organisés sont des organes, susceptibles de remplir des fonctions physiologiques spéciales. Ils présentent une structure particulière, en général cellulaire ou fibreuse. Ils sont constitués par le mélange de plusieurs composés définis distincts. La chimie organique n'a pas à faire l'étude de la structure et de la fonction physiologique des corps organisés; ce sont là des questions d'anatomie et de physiologie; elle n'a à s'occuper des composés organisés qu'au point de vue de l'étude des composés organiques, de composition chimique définie, qui les constituent.

2. *Éléments des composés organiques.* — Si l'on fait abstraction d'éléments jouant un rôle secondaire dans les composés organiques, tels que le chlore, le brome, l'iode, les métaux, le soufre, le phosphore, etc., qui ne font que se substituer à l'hydrogène, à l'oxygène et à l'azote, les éléments qui se combinent au carbone pour former les composés organiques sont en très petit nombre. Il y en a trois, l'hydrogène, l'oxygène et l'azote. Beaucoup d'entre eux ne contiennent pas d'azote. Enfin, le carbone et l'hydrogène seuls peuvent s'unir entre eux pour former un groupe nombreux de composés binaires appelés les *carbures d'hydrogène*.

Comme on le voit, les éléments qui constituent les composés organiques sont au nombre de quatre. Cependant le nombre des composés organiques connus actuellement est fort considérable, et nous pouvons prévoir l'existence de séries indéfinies, contrairement à ce qui a lieu en chimie minérale, où le nombre des composés paraît jusqu'ici limité, bien que leurs éléments actuellement connus soient presque vingt fois aussi nombreux.

3. Nous allons voir comment il peut se faire que quatre éléments puissent former un nombre indéfini de composés.

En premier lieu, on peut combiner le carbone avec un seul des trois autres éléments, ou avec deux, ou enfin avec tous les trois à la fois, et l'on conçoit que l'association de ces éléments puisse, d'après leur nature et leurs proportions relatives, donner un nombre infini de composés.

4. *Polymérie.* — Une autre cause vient encore augmenter le nombre des composés organiques. Considérons, par exemple, un carbure d'hydrogène, l'éthylène C^2H^4; 28 parties de ce carbure contiennent 24 parties de carbone pour 4 d'hydrogène, soit pour 100 parties : 85,714 de carbone, 14,286 d'hydrogène. Mais ce carbure n'est pas le seul qui corresponde à cette composition, et il en existe toute une série, donnant à l'analyse les mêmes résultats.

Tels sont :

l'éthylène	C^4H^4
le propylène	C^6H^6
le butylène	C^8H^8
l'amylène	$C^{10}H^{10}$
l'hexylène	$C^{12}H^{12}$
. . . .	
le décylène	$C^{20}H^{20}$
. . . .	
le mélissène	$C^{60}H^{60}$,
etc.,	etc.

Ces divers carbures se présentent sous des aspects différents : les deux premiers sont gazeux à la température ordinaire ; le second, le butylène, est intermédiaire entre les gaz et les liquides, il bout à + 3°. L'amylène est un liquide volatil bouillant à 30°. Les suivants sont aussi des liquides, mais leur point d'ébullition s'élève à mesure que l'on avance dans la série. Enfin les derniers sont des carbures solides et cristallisés, à point d'ébullition de plus en plus élevé, ou ne pouvant plus être distillés sans altération.

Tous ces carbures, comme on le voit, sont fort différents par leur aspect et leurs propriétés chimiques. Cependant ils ont tous une composition centésimale commune, représentée par 85,714 de carbone pour 14,286 d'hydrogène. Quelle est donc la cause qui produit ces différences? C'est le degré de condensation, qui nous est manifesté par les densités de vapeur de ces composés. Si nous comparons, en effet, le poids de ces divers corps pris à l'état de vapeur sous un même volume, à une même température et sous une même pression, par exemple sous un volume égal à celui qu'occupent à cette température et sous cette pression 2 équivalents d'hydrogène, nous trouvons les nombres suivants :

pour l'éthylène C^4H^4	28gr	$= 2 \times 14$
— le propylène C^2H^6	42	$= 3 \times 14$
— le butylène C^8H^8	56	$= 4 \times 14$
— l'amylène $C^{10}H^{10}$	70	$= 5 \times 14$
— l'hexylène $C^{12}H^{12}$	84	$= 6 \times 14$
. . . .	. . . .	
— le décylène $C^{20}H^{20}$	140	$= 10 \times 14$
. . . .	. . . .	
— le mélissène $C^{60}H^{60}$	420	$= 30 \times 14$

On voit que ces poids sont entre eux comme les nombres 2. 3. 4. 5. 6... 10... 30...

Soit encore un autre carbure, l'acétylène C^4H^2. 26 parties de ce carbure contiennent 24 parties de carbone pour 2 d'hydrogène, soit pour 100 parties 92,308 de carbone, 7,692 d'hydrogène. Mais on connaît aussi plusieurs carbures qui possèdent la même composition.

Tels sont :

l'acétylène C^4H^2
le diacétylène C^8H^4

la benzine $C^{12}H^6$
le styrolène $C^{16}H^8$
l'hydrure de naphtaline $C^{20}H^{10}$
l'hydrure d'acénaphtène $C^{24}H^{12}$
l'hydrure d'anthracène $C^{28}H^{14}$
. . . .

Or, tandis que l'acétylène est un gaz, la benzine et le styrolène sont deux liquides bouillant l'un à 80°,4, l'autre à 145°,5. Les autres sont solides et cristallisés. Cependant leur composition centésimale est la même. Ils contiennent, sur 100 parties, 92,308 de carbone et 7,692 d'hydrogène. C'est encore à leur état de condensation qu'il faut attribuer les différences que l'on constate dans leurs propriétés. Si, en effet, nous considérons le poids d'un volume de vapeur de ces corps défini comme précédemment, nous verrons que ces poids sont les suivants :

pour l'acétylène C^4H^2.	26
— le diacétylène C^8H^4.	2×26
— la benzine $C^{12}H^6$.	3×26
— le styrolène $C^{16}H^8$	4×26
— l'hydrure de naphtaline $C^{20}H^{10}$. . . .	5×26
— l'hydrure d'acénaphtène $C^{24}H^{12}$. . . .	6×26
— l'hydrure d'anthracène $C^{28}H^{14}$.	7×26
. . . .	. . . .

On voit que ces poids sont entre eux comme les nombres 1. 2. 3. 4. 5. 6. 7.

On conçoit du reste que la condensation puisse être poussée plus loin, et que le nombre de composés contenus dans ces deux séries puisse être indéfini. Mais on éprouve une difficulté de plus en plus grande à séparer ces carbures, à mesure que la molécule se complique.

— Les corps tels que les précédents, qui ont une composition centésimale identique, et qui ne diffèrent que par leur état de condensation, sont appelés *corps polymères*. Ceux que nous avons cités peuvent être considérés comme engendrés par une série de condensations successives, et c'est en effet ce que démontre l'expérience. Ces corps peuvent être produits par l'action de la chaleur sur le premier de la série dont ils font partie. On voit donc qu'ils sont liés entre eux par des relations d'origine. Cette affinité se retrouve dans les propriétés chimiques de ces corps.

Il n'en est pas toujours ainsi, et il existe un certain nombre de corps qui possèdent une même composition centésimale sans cependant présenter de relations de ce genre dans leur mode de formation et dans leurs propriétés. Citons par exemple :

L'acide acétique.	$C^4H^4O^4$;
L'acide lactique.	$C^6H^6O^6$;
Le glucose (desséché)	$C^{12}H^{12}O^{12}$.

La composition centésimale de ces trois corps est absolument la même. On ne peut mesurer la densité de vapeur des deux derniers et par conséquent faire le même rapprochement que tout à l'heure, mais la comparaison des équivalents de ces trois

corps permet de juger de leur état de condensation relatif. Or les équivalents de ces corps sont 60, 90, 180, c'est-à-dire qu'ils sont entre eux comme les nombres 2, 3, 6. Cependant l'acide lactique et le glucose n'ont pu être produits par la condensation de l'acide acétique, pas plus que le glucose par la condensation de l'acide lactique. En outre, les propriétés chimiques de ces trois corps sont tout à fait différentes.

L'identité de leur composition centésimale doit donc être regardée comme une simple coïncidence fortuite. Nous verrons tout à l'heure que de pareilles coïncidences peuvent se produire pour des corps ayant non seulement la même composition centésimale, mais encore la même formule, c'est-à-dire dans le cas de l'isomérie.

5. *Isomérie.* — On désigne sous le nom de *métamères* des composés qui, de même que les corps polymères, possèdent la même composition centésimale, mais qui en outre présentent le même état de condensation, et dont, s'ils sont volatils, un même volume de vapeur pris à une même température et à une même pression pèse un même poids.

On distingue sous le nom d'*isomères* tous les corps qui possèdent la même composition centésimale, de sorte que les corps isomères se subdivisent en deux sortes, les corps *métamères* et les corps *polymères*. En réalité, dans la pratique, l'expression de corps métamères est peu usitée, et l'on a l'habitude d'attribuer au mot *isomère* le sens réel du mot *métamère*. Du reste, les deux expressions de *corps isomères* et *corps polymères* sont parfaitement suffisantes pour désigner les corps qui, ayant une même composition centésimale, possèdent un état de condensation identique ou différent.

L'isomérie est encore une cause qui vient augmenter le nombre des composés organiques.

On peut produire des corps isomères de deux façons distinctes : soit en faisant réagir deux systèmes de corps différents, soit simplement par l'action réciproque de deux corps.

Supposons en premier lieu que nous fixions sur l'éthylène C^4H^4 les éléments de l'eau H^2O^2; nous formerons l'alcool ordinaire :

$$C^4H^4(H^2O^2) = C^4H^6O^2.$$

Prenons, d'autre part, de l'alcool méthylique :

$$C^2H^4O^2 = C^2H^2(H^2O^2)$$

et remplaçons les éléments de l'eau par un second équivalent d'alcool méthylique ; nous aurons ainsi le corps :

$$C^2H^2(C^2H^4O^2) = C^4H^6O^2.$$

C'est l'éther méthylique. Or ces deux corps, répondant tous les deux à une même formule $C^4H^6O^2$, ayant une même composition centésimale et une même densité de vapeur, sont absolument distincts par leurs propriétés physiques et par leurs propriétés chimiques. Le premier est un liquide, le second est un gaz, et chacun d'eux donne lieu à des réactions distinctes.

De même, prenons d'une part l'alcool méthylique $C^2H^2(H^2O^2)$ et l'acide acétique $C^4H^4O^4$, d'autre part l'alcool ordinaire $C^4H^4(H^2O^2)$ et l'acide formique $C^2H^2O^4$; en substituant aux éléments de l'eau qui entre dans la constitution des deux alcools l'acide acétique dans le premier cas, l'acide formique dans le second, nous formerons les deux corps :

$$C^2H^2(C^4H^4O^4) = C^6H^6O^4$$

et :

$$C^4H^4(C^2H^2O^4) = C^6H^6O^4.$$

Ces deux corps ont une même formule; ils répondent à une même composition, leur densité de vapeur est la même; ils sont cependant tout à fait distincts. Il est vrai que les propriétés physiques de ces deux corps sont assez voisines ; mais leurs propriétés chimiques sont fort différentes. Il suffit, pour les distinguer, de faire agir sur eux les éléments de l'eau par une réaction inverse de celle qui les a formés.

Le premier donnera ainsi l'alcool méthylique et l'acide acétique : c'est l'*éther méthylacétique;* le second reproduira l'alcool ordinaire ou éthylique et l'acide formique : c'est l'*éther éthylformique.*

Remarquons en passant que ces deux corps isomères entre eux ont un autre isomère fort différent : c'est un acide bien caractérisé, l'*acide propionique.*

On voit par ces exemples, que l'on pourrait multiplier indéfiniment, que les générateurs des corps isomères gardent pour ainsi dire leur individualité dans la constitution de ces derniers. Cette individualité se manifeste par les différences que présentent entre eux les isomères et surtout par les produits de leur décomposition.

Mais un même corps agissant sur un autre peut, dans des conditions différentes, souvent même dans des conditions identiques, donner lieu d'une deuxième manière à la formation de corps isomères.

Lorsqu'on fait agir, par exemple, sur l'acide iodhydrique $C^4H^4(HI)$ l'azotite d'argent AzO^3AgO, les analogies chimiques font prévoir la réaction suivante entre ces deux corps : par suite d'une double décomposition il se formera de l'iodure d'argent AgI, et de l'éther azoteux $C^4H^4(AzO^3HO)$, en vertu de l'équation :

$$C^4H^4(HI) + AzO^3,AgO = C^4H^4(AzO^3,HO) + AgI.$$

En réalité l'éther azoteux se forme en petite quantité dans l'action de l'azotite d'argent sur l'éther iodhydrique; mais le produit principal de la réaction est un corps isomère, l'*hydrure d'éthylène nitré* $C^4H^4(AzO^4)$, désigné sous le nom de nitréthane et formé d'après l'équation :

$$C^4H^4(HI) + AzO^3,AgO = C^4H^5(AzO^4) + AgI.$$

Voilà donc deux corps isomères, l'éther azoteux, le nitréthane, qui peuvent se former simultanément par l'action réciproque de deux corps, sans qu'aucune théorie, fondée uniquement sur des considérations de formule, puisse faire prévoir la formation de l'un plutôt que de l'autre. Ces deux corps sont fort distincts par leurs propriétés. L'éther azoteux bout à 18°. Traité par la potasse, il donne de l'azotite de potasse et de l'alcool. Le nitréthane bout à 112°. Traité par la potasse, il forme avec elle une combinaison sans régénérer l'alcool.

Lorsqu'on fait agir le chlore sur la benzine $C^{12}H^6$, on obtient des dérivés de substitution, dans lesquels l'hydrogène est remplacé par du chlore. Considérons les dérivés bichlorés. Le chlore peut former avec la benzine trois dérivés bichlorés correspondant à la même formule $C^{12}H^4Cl^2$. Ces trois dérivés ont une densité de vapeur commune; ils sont distincts cependant par leurs propriétés. Le toluène $C^{14}H^8$ donnera un nombre de dérivés encore beaucoup plus grand. Nous reviendrons sur l'interprétation qu'on a essayé de donner de ces diverses isoméries.

On peut souvent obtenir deux corps isomères en combinant un corps à un autre par deux méthodes différentes.

Prenons, par exemple, un carbure d'hydrogène, l'amylène $C^{10}H^{10}$. Nous pouvons, par simple addition, le combiner à un hydracide, l'acide chlorhydrique, et former un chlorhydrate d'amylène $C^{10}H^{10}(HCl)$. Dans ce dernier, nous pouvons remplacer l'acide chlorhydrique HCl par les éléments de l'eau H^2O^2, et nous aurons ainsi le corps $C^{10}H^{10}(H^2O^2)$, qui est l'***hydrate d'amylène***, et que l'on peut considérer comme formé par la simple addition des éléments de l'eau sur l'amylène.

Nous pourrons encore prendre le même carbure d'hydrogène $C^{10}H^{10}$, et le saturer d'hydrogène, de manière à former l'hydrure d'amylène $C^{10}H^{12}$. Ce dernier pourra être traité par le chlore, et un équivalent de ce corps pourra se substituer à un équivalent d'hydrogène, d'après l'équation :

$$C^{10}H^{12} + Cl^2 = C^{10}H^{12}Cl + HCl.$$

On obtiendra ainsi un éther chlorhydrique isomérique avec le chlorhydrate d'amylène obtenu plus haut. Dans ce dernier, on pourra, comme précédemment, remplacer l'acide chlorhydrique par l'eau, HCl par H^2O^2, et on formera le corps

$$C^{10}H^{12}O^2 = C^{10}H^{10}(H^2O^2)$$

qui est l'alcool amylique.

L'alcool amylique et l'hydrate d'amylène, comme on le voit, ont une même composition. Leur condensation est la même. Cependant leurs propriétés physiques et chimiques sont, comme l'a montré M. Wurtz, tout à fait distinctes. Le premier bout à 131°; le second à 105°. L'alcool amylique est un corps d'une grande stabilité. Le second, au contraire, se résout avec la plus grande facilité en amylène et en eau, sous l'action de la chaleur.

La préparation de ces deux corps, en partant de l'amylène, revient cependant à fixer par deux méthodes différentes les éléments de l'eau H^2O^2 sur l'amylène, et l'on voit que l'on obtient des produits différents suivant la méthode employée.

Des différences analogues existent entre les combinaisons de l'amylène avec les acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique et les éthers formés par l'alcool amylique avec ces mêmes acides, bien que ces produits aient les mêmes formules.

En réalité, on connaît plusieurs isomères répondant à la formule $C^{10}H^{12}O^2$. La même chose a lieu pour tous les alcools de la série dont fait partie l'alcool amylique, à l'exception de l'alcool méthylique et de l'alcool ordinaire.

6. *Séries homologues*. — Les corps polymères forment des séries de corps dans lesquelles le nombre des équivalents de carbone et d'hydrogène s'accroît d'une manière régulière. Dans la première série citée plus haut, chaque terme diffère du

précédent par C^2H^2 ; dans la deuxième, par C^4H^2. En même temps l'état de condensation du composé augmente, ce qui est manifesté par l'accroissement des densités de vapeur. La polymérie n'est qu'un cas particulier, et des condensations analogues se produisent dans un grand nombre de séries.

Soit un carbure d'hydrogène d'une formule quelconque, le formène par exemple C^2H^4. Nous pourrons y remplacer l'hydrogène H^2 par un égal volume de formène et obtenir ainsi le carbure

$$C^2H^2(C^2H^4) = C^4H^6.$$

Ce dernier nous donnera de même le carbure C^6H^8 et ainsi de suite. Nous formerons ainsi une série indéfinie de carbures présentant dans leurs formules les mêmes relations que la série de carbures dont l'éthylène est le premier terme.

La même chose aura lieu à partir d'un carbure de formule quelconque, et l'on voit qu'il peut en résulter un nombre indéfini de séries de carbures formées elles-mêmes d'une infinité de termes.

Chacun des termes contenus dans ces diverses séries donnera en se combinant avec l'oxygène et l'azote les dérivés qui lui correspondent. Il en résultera dans chaque classe de composés organiques des séries correspondant à chacune des séries de carbures. C'est ainsi que nous aurons les séries suivantes, qui se correspondent :

Carbures d'hydrogène.

Formène	C^2H^4
Hydrure d'éthylène	C^4H^6
— de propylène	C^6H^8
— de butylène	C^8H^{10}
. . . .	. . .

Alcools.

Alcool méthylique	$C^2H^4O^2$
— éthylique	$C^4H^6O^2$
— propylique	$C^6H^8O^2$
— butylique	$C^8H^{10}O^2$
. . . .	. . .

Acides.

Acide formique	$C^2H^2O^4$
— acétique	$C^4H^4O^4$
— propionique	$C^6H^6O^4$
— butyrique	$C^8H^8O^4$
. . . .	. . .

Ammoniaques composées.

Méthylammine	C^2H^5Az
Éthylammine	C^4H^7Az
Propylammine	C^6H^9Az
Butylammine	C^6H^9Az
. . . .	. . .

Dans chaque genre de composés que peuvent donner les carbures, nous trouvons des séries correspondant aux séries de carbures, dans lesquelles chaque terme diffère du précédent par C^2H^2.

Au lieu de considérer la série de carbures précédente, comprenant des carbures dont la composition peut être représentée par la formule générale $C^{2n}H^{2n+2}$ et qui donnent une série d'alcools de formule $C^{2n}H^{2n+2}O^2$, une série d'acides $C^{2n}H^{2n}O^4$ une série d'ammoniaques composées $C^{2n}H^{2n+3}Az$, etc., nous pouvons considérer les carbures de formule générale $C^{2n}H^{2n}$; nous aurons une série d'alcools $C^{2n}H^{2n}O^2$, d'acides $C^{2n}H^{2n-2}O^4$, d'ammoniaques composées $C^{2n}H^{2n-1}Az$. Nous pouvons encore considérer les carbures de formule $C^{2n}H^{2n-2}$,$C^{2n}H^{2n-4}$,$C^{2n}H^{2n-6}$,$C^{2n}H^{2n-8}$, etc. Chaque série donnera lieu à une série d'alcools, d'acides, d'alcalis, etc. ; et il faut remarquer que les séries de carbure sont en nombre indéfini. On voit que le nombre des composés organiques que l'on peut ainsi prévoir est sans limite.

C'est en 1842 que Schiel montra pour la première fois cette progression que présentent les formules des alcools. Il constata aussi que les propriétés de ces corps varient d'une façon régulière.

Presque en même temps, Dumas fit des remarques analogues sur les acides gras. Ce sont précisément les acides dont les formules figurent dans les tableaux précédents.

Ce fut Gerhardt qui généralisa ces notions. Il fit voir que de pareilles séries existent dans toutes les classes de composés organiques, et il en fit la base de la classification qu'il a adoptée. Il nomma *homologues* les composés qui offrent les relations de composition définies plus haut.

7. Nous avons vu que plusieurs isomères, souvent même en assez grand nombre, peuvent correspondre à une même formule, et que ces isomères ont des propriétés physiques et chimiques différentes. Il n'y a donc pas lieu de formuler des lois bien rigoureuses sur les variations que la complexité plus ou moins grande des formules peut faire éprouver dans les propriétés physiques et chimiques des divers termes d'une série homologue. Cependant on a énoncé un certain nombre de lois qui sont vérifiées d'une manière plus ou moins approximative, surtout si l'on compare entre eux, parmi les corps isomères, des isomères qui se correspondent par leur mode de formation.

Dans ce dernier cas, les propriétés chimiques de ces corps sont voisines. Les divers alcools qui constituent la série précédente peuvent se combiner à un équivalent d'un acide quelconque et former des éthers ayant des propriétés communes ; les acides précédents sont des acides monobasiques; les alcalis peuvent saturer une quantité équivalente d'un acide quelconque.

8. *Propriétés physiques des corps homologues.* — Quant aux propriétés physiques, elles varient suivant une progression qui a été remarquée par Hermann Kopp. Il fit voir qu'il y avait une différence sensiblement constante et voisine de 18° entre les points d'ébullition d'un composé méthylique et de son correspondant éthylique. Plus tard il étendit cette relation, et la formula ainsi : « Dans un grand nombre de séries analogues, une différence des points d'ébullition de 19 degrés correspond à une différence de composition de C^2H^2 ; dans d'autres séries, la différence est moindre ou plus grande ».

Pour juger du degré de vérité de cette loi, que du reste Kopp n'a pas énoncée d'une façon absolue, comparons les points d'ébullition et de fusion des carbures, alcools, acides, ammoniaques contenus dans les séries précédentes :

Carbures.

		Point d'ébullition	Différence avec le précédent
Formène	C^2H^4	»	»
Hydrure d'éthylène	C^4H^6	»	»
— de propylène	C^6H^8	»	»
— de butylène	C^8H^{10}	»	»
— d'amylène	$C^{10}H^{12}$	30°	»
— d'hexylène	$C^{12}H^{14}$	68°	38°
— d'heptylène	$C^{14}H^{16}$	92°	24°
— d'octylène	$C^{16}H^{18}$	120°	28°
— de nonylène	$C^{18}H^{20}$	135°	35°
— de décylène	$C^{20}H^{22}$	161°	26°
. . . . . .		. . . . . .	. . . . . .

Ces carbures n'ont pu être solidifiés. Leurs points d'ébullition sont un peu incertains à cause de l'existence de carbures isomériques, bouillant à des températures voisines et dont la séparation est difficile. Rien ne ressort nettement de ce tableau. On voit seulement les points d'ébullition s'élever sans une grande régularité. Quant aux premiers, qui sont gazeux, ils sont d'autant plus difficilement liquéfiables que leur équivalent est moins élevé. Le formène a longtemps été dit *gaz permanent ;* il a été liquéfié récemment dans l'appareil de M. Cailletet. L'hydrure de butylène a un point de liquéfaction voisin de zéro.

Quant aux derniers termes de la série, tels que l'hydrure de mélissène, ils sont solides et cristallisés.

Comparons les points d'ébullition des alcools qui dérivent de ces carbures :

Alcools.

		Point d'ébullition	Différence avec le précédent
Alcool méthylique	$C^2H^4O^2$	66°	»
— éthylique	$C^4H^6O^2$	78°	12°
— propylique	$C^6H^8O^2$	98°	20°
— butylique	$C^8H^{10}O^2$	116°	18°
— amylique	$C^{10}H^{12}O^2$	132°	16°
. . . . . .		. . . . . .	. . . . . .
— éthalique	$C^{32}H^{34}O^2$ (fond à 49°)	360	»

On constate encore ici une élévation de la température d'ébullition à mesure que la température s'élève. Mais cet accroissement se fait d'une manière assez irrégulière. Ici encore, à partir de l'alcool propylique, existent des alcools isomériques à points d'ébullition différents. C'est ainsi que l'alcool isopropylique bout à 87° ; l'alcool isobutylique à 108° ; on connaît encore deux autres isomères ; l'hydrate

d'amylène, isomérique avec l'alcool amylique, bout à 105° ; on connaît aussi plusieurs autres isomères. Cela montre que la règle de Kopp, si elle était vraie pour certains isomères, ne le serait pas pour d'autres. Mais il n'existe qu'un alcool méthylique, et un alcool éthylique. La différence des points d'ébullition est de 12°, nombre bien inférieur à 19° ; ce nombre est aussi fort éloigné de la différence qui existe entre le point d'ébullition de l'alcool éthylique et celui des deux alcools propyliques que l'on connaît, soit 20 pour l'alcool propylique normal, soit 9 pour l'alcool isopropylique. Il paraît, du reste, aussi éloigné de la différence moyenne qu'on observe entre les points d'ébullition de deux alcools consécutifs de la série précédente. La loi de Kopp n'est donc pas encore vérifiée, même d'une façon approximative. Nous voyons seulement le point d'ébullition s'élever, à mesure que la molécule se complique. Le dernier alcool, l'alcool éthalique, est solide et cristallisé. Il fond vers 49°. L'alcool amylique cristallise à —20°; les premiers n'ont pas encore été cristallisés.

Comparons les points de fusion et d'ébullition des acides correspondant aux carbures de la série précédente.

Acides.

		Point de fusion	Point d'ébullition	Différence avec le précédent
Acide formique	$C^2H^2O^4$	+ 8°,6	104°	»
— acétique	$C^4H^4O^4$	+ 17°	118°	14°
— propionique	$C^6H^6O^4$	— 21°	141°	23°
— butyrique normal	$C^8H^8O^4$	»	163°	22°
— valérique normal	$C^{10}H^{10}O^4$	»	178°	15°
— caproïque normal ou hexylique	$C^{12}H^{12}O^4$	»	205°	27°
— œnanthylique normal ou heptylique	$C^{14}H^{14}O^4$	+ 10°	224°	19°
. . . . . .				
— margarique	$C^{32}H^{32}O^4$	+ 62°	»	»
— stéarique	$C^{36}H^{36}O^4$	+ 70°	»	»

A partir de l'acide butyrique, on trouve plusieurs isomères répondant à une même formule. Mais nous ne comparons dans ce tableau que des isomères de même ordre.

Les points d'ébullition s'élèvent encore à mesure que la formule se complique. Mais les différences sont loin d'être constantes : elles varient du simple au double.

Quant aux points de fusion, ils présentent une anomalie singulière. Ils vont d'abord en s'élevant de l'acide formique à l'acide acétique. Puis ils décroissent de l'acide acétique aux acides butyrique et valérique. Enfin ils s'élèvent de nouveau à mesure que l'équivalent s'accroît.

On pourrait, en multipliant ces rapprochements entre des corps de même série, arriver à des résultats semblables. On voit que si la règle de Kopp peut quelquefois permettre de prévoir d'une façon approximative le point d'ébullition d'un composé organique, elle ne peut être regardée comme une loi physique, ses indications présentant un écart trop considérable avec l'expérience. Il en est de même de beaucoup de règles analogues, relatives aux variations des points d'ébullition, fondées

sur des rapprochements trop peu nombreux et trop vite généralisés. Ces règles peuvent permettre tout au plus de donner dans certains cas quelques indications empiriques et fort incertaines.

9. *Limite des séries homologues.* — A l'exception des séries de corps polymères qui sont tels que la composition centésimale reste constante, les séries homologues donnent lieu à une observation intéressante. Considérons la série homologue des carbures C^2H^4,C^4H^6,C^6H^8... On peut voir que la proportion du carbone s'y élève à mesure que l'on s'avance dans la série :

	Proportion de carbone pour 100 p.
C^2H^4	75,00
C^4H^6	80,00
C^6H^8	81,82
. . .	. . .
$C^{20}H^{22}$	84,51
. . .	. . .
$C^{100}H^{102}$	85,47
. . . .	. . . . .

La proportion du carbone peut s'accroître d'une façon encore plus rapide. Dans la série précédente, un terme peut être considéré comme formé par la substitution dans le terme précédent de C^2H^4 à H^2. Considérons la série suivante, dont les termes sont formés par les substitutions successives de la benzine $C^{12}H^6$ à H^2.

	Proportion de carbone pour 100 p.
Benzine $C^{12}H^6$	88,88
Diphényle $C^{24}H^{10}$	93,51
Hydrure de triphénylène $C^{36}H^{14}$	93,91
. . . .	. . . . . .

On peut concevoir que cette série se prolonge indéfiniment. Les termes de cette série tendront vers une limite qui sera le carbone.

De plus, les carbures peuvent s'enrichir plus rapidement en carbone, en perdant de l'hydrogène, en même temps qu'ils éprouvent des substitutions. Rappelons, à ce sujet, les analyses faites récemment de carbures qui restent comme résidu de la distillation des pétroles d'Amérique, carbures solubles dans le sulfure de carbone et contenant jusqu'à 97,9 pour 100 de carbone (Prunier et Varenne).

Des remarques analogues peuvent être faites pour d'autres séries que celles qui sont formées par des carbures d'hydrogène, par exemple pour les hydrates de carbone. Considérons, par exemple, le glucose $C^{12}H^{12}O^{12}$. Dans ce corps on peut remplacer H^2O^2 par un autre équivalent de glucose ; on formera ainsi un corps ayant la même composition que le sucre de canne $C^{24}H^{22}O^{22}$, et contenant une plus grande proportion de carbone que le glucose. On peut concevoir une série de substitutions analogues. En même temps le corps pourra éprouver des pertes d'eau. C'est ainsi que le sucre de canne soumis à l'action de la chaleur se transforme en *caramélane* $C^{24}O^{18}O^{18}$; 6 équivalents de glucose $C^{12}H^{12}O^{12}$ par une série de substitutions successives et de pertes d'eau, donneront le *caramélène* $C^{72}H^{50}O^{50}$, 8 équi-

valents donneront la *caraméline* $C^{96}H^{52}O^{52}$, corps noirs solubles. A une température plus élevée, on finit par obtenir des matières insolubles et charbonneuses.

Des condensations analogues sont produites par l'action des acides sur les matières sucrées. Tels sont l'*acide glucique* $C^{24}H^{18}O^{18}$, incristallisable, incolore et très soluble dans l'eau, l'*acide apoglucique* $C^{48}H^{26}O^{26}$, corps brun, soluble dans l'eau, l'*ulmine* $C^{96}H^{28}O^{28}$, corps insoluble dans l'eau, contenant 84 pour 100 de carbone.

Des réactions analogues à celles éprouvées par les sucres peuvent être exercées sur les corps tels que l'amidon, les corps ligneux, produits eux-mêmes par la condensation des glucoses.

De même que pour les carbures d'hydrogène, la limite de ces corps condensés est le charbon.

Or ces dérivés ulmiques existent dans la nature. On les trouve dans la tourbe, les lignites, la terre végétale. Ils représentent les états successifs des matières organiques, avant d'arriver à l'état de charbon. C'est ainsi que la houille s'est formée.

On conçoit du reste que l'on puisse atteindre la même limite par suite des condensations successives de principes différents. Nous avons considéré le cas des carbures d'hydrogène et des hydrates de carbone. La plupart des composés organiques peuvent, par une série de condensations successives, donner des produits ulmiques et finalement du charbon. Les composés primitifs qui ont ainsi donné le charbon après une série de condensations successives peuvent contenir comme éléments, outre le carbone, l'hydrogène et l'oxygène, de l'azote ou même encore un élément quelconque tel que le soufre.

On voit combien les substances charbonneuses, presque identiques comme compositions, puisque vers la limite de condensation elles ne sont presque plus formées que de carbone pur, peuvent en réalité avoir des compositions diverses suivant la nature des principes qui les ont formées par leurs condensations successives. Les éléments qui, dans ces derniers, étaient unis au carbone, s'y retrouvent bien que dans des proportions infiniment faibles.

Les substances charbonneuses elles-mêmes restent toujours susceptibles de condensations, et la limite vers laquelle elles tendent ne semble jamais être atteinte; ils s'en rapprochent seulement de plus en plus à mesure qu'on élève la température.

C'est ainsi que le charbon de bois, le coke, à mesure qu'on les chauffe deviennent de plus en plus compacts, en même temps qu'ils perdent une partie des traces d'hydrogène et d'oxygène qu'ils contiennent. Le charbon de bois, par exemple, chauffé au rouge blanc dans un courant de gaz inerte, devient dur et sonore. Mais la chaleur seule même au rouge blanc ne suffit pas pour chasser les dernières traces d hydrogène du charbon ; pour obtenir le carbone pur, il faut avoir recours à la réaction d'un corps étranger, tel que le chlore, à une haute température.

Ces considérations ont été développées par M. Berthelot, qui en a déduit des conséquences importantes, conséquences qui sont démontrées par l'expérience. Il a montré que le carbone pur ainsi obtenu par l'action du chlore n'a pas des propriétés constantes :

« On obtient ainsi le carbone pur, ou plutôt les carbures purs. Mais, d'après leur origine, il est facile de concevoir que ces carbones ne représentent pas un élément comparable à l'hydrogène, à l'oxygène, aux éléments gazeux en un mot. Ce sont en

quelque sorte des *polymères du véritable élément carbone*, polymères qui existent sous des états multiples dépendant de leur origine. On peut le démontrer lorsqu'on cherche à les oxyder. L'acide nitrique, par exemple, ou cet acide mêlé de chlorate de potasse, dissout lentement les carbones purs (préparés au moyen des charbons et à l'aide du chlore); il les dissout et les change en des corps solubles, bruns, fixes, humoïdes, analogues aux composés condensés qui dérivent de l'action du même acide nitrique sur le charbon de bois.

Ces composés humiques ne peuvent être ramenés dans l'ordre de composés organiques proprements dits que sous l'influence de l'acide iodhydrique. Tandis que cet acide est sans action sur le charbon fortement calciné, aussi bien que sur les carbones purs ; il agit, au contraire, sur les dérivés nitriques du carbone vers 280°, et il les change en effet, de même que le charbon de bois, en carbures forméniques, $C^{2n}H^{2n+2}$.

Principes ulmiques, principes charbonneux, carbones enfin, tels sont, dans le laboratoire comme dans la nature, les termes extrêmes de la métamorphose des composés organiques. »

10. Nous avons vu comment les condensations successives et indéfinies qui se produisent dans les séries de corps polymères ou de corps homologues peuvent produire un nombre de combinaisons infini. L'isomérie vient encore augmenter le nombre de ces combinaisons, et l'on constate que le nombre des isomères s'accroît à mesure que la formule se complique.

A la vérité, les raisons qui expliquent cette production indéfinie des combinaisons du carbone n'a rien qui au premier abord paraisse spécial à ce corps, et l'on peut concevoir des combinaisons analogues avec les éléments de la chimie minérale, produites aussi sous l'influence de polymérisations, de condensations successives, et par la formation de corps isomères, comme cela a lieu en chimie organique.

Cependant on n'a encore obtenu en chimie minérale qu'un nombre limité de composés.

On peut chercher à expliquer cette différence en supposant que le carbone n'existe pas dans un même état dans ses divers composés. On a vu dans l'étude spéciale du carbone les raisons qui sont en faveur de cette hypothèse. Dans ses combinaisons gazeuses, telles que le formène, l'oxyde de carbone, etc., gaz si difficilement liquéfiables, il est bien difficile d'admettre l'existence d'un élément solide et fixe, tel que le carbone se présente à nous dans les divers états que nous connaissons. De là l'hypothèse de M. Berthelot, de l'existence du carbone à l'état gazeux, hypothèse que n'a pas encore vérifiée l'expérience, mais qui paraît fort vraisemblable.

En admettant donc que le carbone puisse passer par une série de polymérisations successives, depuis l'état gazeux jusqu'à l'état de condensation qui paraît être l'état cristallisé, on peut s'expliquer la variété des combinaisons qu'il peut former. Dans ces combinaisons le carbone n'existerait pas dans le même état, mais dans des états de condensation différents.

Les éléments minéraux, au contraire, ne paraissent pas, du moins dans les conditions actuelles, susceptibles de pareilles condensations, à l'exception de l'oxygène et du phosphore, qui forment en se condensant l'ozone et le phosphore rouge. Mais jusqu'ici l'ozone ne paraît pas entrer en combinaison sans se résoudre en

oxygène. Il paraît en être de même du phosphore ; peut-être ce corps pourrait-il former des composés différents, sous ses deux états allotropiques ; mais l'expérience n'a pas encore donné dans ce sens de résultats bien nets.

Peut-être enfin, les conditions de formation des composés minéraux n'ont-elles pas encore été assez variées, et le nombre de ces divers composés est-il beaucoup plus grand qu'on ne l'avait cru au début. La chimie organique, bien que plus jeune que la chimie minérale, a atteint actuellement un développement bien plus grand, et c'est peut-être cette dernière qui laisse encore le champ le plus vaste aux recherches originales.

CHAPITRE II

ANALYSE ORGANIQUE

La chimie organique, de même que la chimie minérale, peut employer deux méthodes inverses, l'analyse et la synthèse. Occupons-nous en premier lieu de l'analyse.

§ 1. *Analyse immédiate.*

1. Pendant longtemps, la préparation des corps organiques a consisté en une simple extraction des matières animales ou végétales, où elles existent à l'état de mélange ; ces séparations étant en général effectuées par des moyens physiques. Ces opérations portent le nom d'*analyse immédiate*. Les procédés en sont encore fréquemment usités dans l'extraction des corps naturels.

Les procédés physiques employés dans la séparation d'un mélange de matières organiques sont variés. Telles sont la séparation mécanique des corps solides et liquides ; la fusion, la distillation, dans le cas où l'on se propose de séparer des substances dissoutes dans des liquides volatils, ou un mélange de liquides dissous l'un dans l'autre, la sublimation, etc. Tel est encore l'emploi des dissolvants. Enfin l'analyse immédiate peut encore avoir recours à des procédés chimiques.

2. La séparation mécanique suffira pour séparer des corps solides et liquides lorsque les premiers seront insolubles dans les derniers. Elle s'effectue souvent à l'aide d'une presse.

3. *Distillation*. — Une simple distillation permettra de séparer les corps solides fixes des liquides volatils qui les tiennent en dissolution.

Supposons que l'on se propose de séparer plusieurs liquides volatils. On a alors recours à la méthode des distillations fractionnées : un mélange homogène de plusieurs liquides étant chauffé dans un appareil distillatoire, les liquides les plus volatils passent les premiers à la distillation. En suivant les indications du thermomètre, on pourra séparer en plusieurs parties les produits de la distillation, et isoler les divers liquides contenus dans le mélange primitif.

En réalité, une seule distillation faite dans un simple appareil distillatoire, tel qu'une cornue munie d'un réfrigérant, ou un alambic, ne suffit pas pour faire une séparation complète, les liquides les moins volatils et qui devraient distiller vers la fin de l'opération étant entraînés dès le début, parce que les bulles des liquides les plus volatils qui se forment sont saturées par les vapeurs de ces derniers. Il peut se faire même, pour ce motif, que les liquides les moins volatils passent dans les

premières portions de la distillation. C'est ce qui arrive notamment lorsque ces derniers sont en très faible proportion.

On peut voir du reste *a priori* que la séparation de deux liquides n'est pas toujours possible dans un simple appareil distillatoire, même lorsque la proportion du liquide le moins volatil n'est pas inférieure à celle du liquide le plus volatil.

Supposons en effet que dans une bulle de vapeur émise par ce dernier existe la vapeur du premier avec une tension égale à la tension maximum qui correspond à la température où se produit l'ébullition du mélange. Les poids des deux vapeurs contenues dans la bulle seront proportionnels aux tensions maxima des deux liquides à la température de l'ébullition et aussi à la densité des vapeurs. Or les densités de vapeur sont sensiblement constantes, mais les tensions varient avec la température suivant des lois différentes pour les deux liquides ; elles dépendent aussi de la proportion de ces liquides, et cette dernière influence s'exerce d'une manière mal déterminée. On conçoit donc qu'on ne puisse calculer d'une façon exacte quelle doit être la composition des premières portions qui passent à la distillation. Il faut remarquer, du reste, que cette composition variera d'une manière complexe, la température d'ébullition et la proportion des liquides qui restent dans la cornue variant d'une manière continue.

Nous nous contenterons, pour montrer l'influence des densités de vapeur sur la proportion des liquides distillés, de citer les deux expériences suivantes de M. Wanklyn et de M. Berthelot :

M. Wanklyn ayant soumis à la distillation un mélange à poids sensiblement égaux d'alcool méthylique et d'éther méthyliodhydrique, a constaté que, dans les premières portions du liquide distillé, le dernier était en plus grande proportion que le premier. Or le point d'ébullition de l'alcool méthylique est 66°, celui de l'éther méthyliodhydrique 72°. Mais la densité de vapeur de ce dernier est presque cinq fois plus forte que celle du premier.

M. Berthelot ayant soumis à la distillation un mélange d'alcool ordinaire bouillant à 78°, et de sulfure de carbone bouillant à 46°, a constaté qu'en faisant varier les proportions de ces deux liquides on pouvait obtenir dans les premières portions distillées soit un excès de sulfure de carbone, soit un excès d'alcool. Il existe une proportion initiale des deux liquides, telle que le mélange ne se sépare pas par la distillation. Ce cas doit se présenter en général lorsque le produit de la tension de vapeur par la densité de vapeur est le même pour les deux liquides à la température à laquelle bout leur mélange. La composition de ce mélange doit alors rester constante, ainsi que son point d'ébullition.

Ces diverses considérations montrent qu'on ne peut séparer complètement dans bien des cas des liquides volatils par une simple distillation. Les produits provenant des distillations fractionnées devront être eux-mêmes soumis à de nouvelles distillations donnant lieu à de nouveaux fractionnements. Mais on ne pourra pas toujours, même après de longues distillations, séparer complètement les produits. Pour y remédier et surtout pour abréger les fractionnements, on a recours à des appareils spéciaux.

On verra dans le cours de cet ouvrage la description des appareils industriels dont on fait usage, tels que les déphlegmateurs employés dans la distillation des liquides alcooliques et les appareils à colonne. Nous nous bornerons à donner ici

le principe des appareils employés dans les laboratoires. Un des premiers est l'appareil de M. Wurtz; c'est un tube large vertical (fig. 1) dans lequel sont soufflées deux boules. Ce tube s'adapte par la partie inférieure avec le ballon ou la cornue dans lesquels on fait bouillir le mélange. La vapeur le traverse et les parties les moins volatiles se condensent à la surface des boules et retombent; les parties les plus volatiles se dégagent par un tube latéral soudé à la partie postérieure et vont se condenser dans le réfrigérant. La température de ces vapeurs est indiquée par un thermomètre adapté à la partie supérieure.

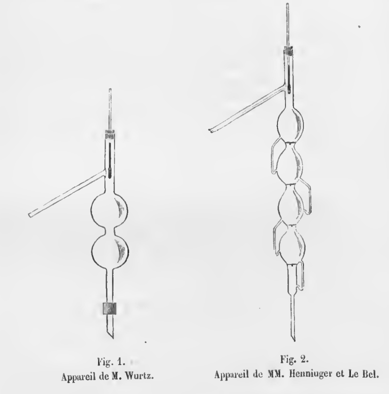


Fig. 1.
Appareil de M. Wurtz.

Fig. 2.
Appareil de MM. Henninger et Le Bel.

Ce tube a été modifié avantageusement par MM. Henninger et Le Bel. Ils ont multiplié le nombre des boules et soudé des tubes latéraux qui réunissent chaque boule avec la boule inférieure, de manière à produire l'écoulement des liquides résultant de la condensation des vapeurs (fig. 2). Enfin ils ont muni l'étranglement qui sépare chaque boule d'une garniture formée par un morceau de toile de platine ou par une spirale de fil de platine. La vapeur obligée de traverser ces garnitures humectées par les liquides déjà condensés s'y refroidit en partie et s'y débarrasse des portions les moins volatiles; les boules peuvent jouer pour ainsi dire le rôle de flacons laveurs dont les températures vont en décroissant progressivement jusqu'à la température de la vapeur que l'on veut condenser et recueillir. On peut ainsi quelquefois séparer des liquides d'une manière suffisante en une seule opération. Souvent on multiplie le nombre des boules, en superposant plu-

sieurs appareils les uns aux autres, soit à l'aide d'ouvertures rodées, soit à l'aide d'un joint en caoutchouc.

Quel que soit l'appareil que les circonstances fassent adopter, la marche de la distillation fractionnée est toujours la même.

Le premier soin avant de fractionner doit être, quand on peut le faire, de dessécher exactement les liquides, des traces d'eau pouvant changer considérablement le point d'ébullition des premières portions qui passent à la distillation. On les desséchera en les agitant avec du carbonate de potasse anhydre pulvérisé, ou, si l'on ne peut employer ce corps, avec du chlorure de calcium fondu et pulvérisé. On emploie quelquefois la potasse fondue, la chaux, la baryte caustique, le sodium.

Pour procéder à la distillation, on recueille dans des flacons successifs le liquide qui passe entre des intervalles réguliers de température.

On peut, par exemple, fractionner de 20° en 20°, de 10° en 10° ou de 5° en 5°.

On commence le plus souvent à fractionner de 10 en 10. Si un liquide commence à bouillir à 100°, par exemple, on reçoit dans un flacon ce qui passe de 100° à 110°, et à l'instant précis où le ménisque du mercure atteint le trait 110° du thermomètre, on change de flacon. On le change encore à 120°, etc. Quand on a affaire à un liquide de composition inconnue, il faut le fractionner de la sorte avec la dernière rigueur, sans quitter un instant l'appareil, et sans aucune idée préconçue sur les points d'ébullition.

Quand tout le liquide à séparer a été distribué ainsi dans 15, 20 ou 30 flacons, qu'il est bon de choisir de même capacité et de même forme, pour pouvoir comparer facilement les volumes de liquides qui passent à la distillation dans chaque intervalle de température, on constate, en comparant les flacons étiquetés 100° — 110°, 110° — 120°, 120° — 130°, ..., qu'ils contiennent des volumes de liquide différents.

Il s'agit, après ce premier fractionnement, d'en refaire un second de la même manière. On fractionnera encore de 10 en 10 degrés. On prend un appareil distillatoire plus petit, puis on y introduit la portion bouillant de 100° à 110°. On a, comme tout à l'heure, une série de flacons que l'on étiquette de même. Dans le premier, on reçoit le premier liquide qui passe dans un intervalle de 10 degrés; mais comme dans cette portion 100° — 110° il y a moins de liquides peu volatils que dans la masse primitive, le liquide passera à une température plus basse au début, supposons que cette température soit de 60°. On recevra donc dans un flacon le liquide qui passe de 60° à 70°, de 70° à 80°, de 80° à 90°, de 90° à 100° et de 100° à 110°. Mais à cet instant précis on arrêtera la distillation pour introduire dans l'appareil, avec le résidu qui y est contenu, la portion 110° — 120° du premier fractionnement.

On recommence à distiller, et ce nouveau mélange commencera à bouillir à une certaine température, soit à 84° par exemple. On lui présente le flacon 80° — 90°, puis les flacons 90° — 100°, 100° — 110°, 110° — 120°. A ce moment précis on arrête de nouveau la distillation, et on introduit dans l'appareil la portion 120° — 130° du premier fractionnement, et l'on continue de la même manière. On obtient ainsi une série de flacons plus nombreux que dans le premier fractionnement, et qui contiennent des volumes de liquide dont la différence est plus accentuée que précédemment.

On recommence de la même manière un troisième fractionnement, puis un quatrième, un cinquième et même un sixième, quelquefois même davantage; on obtient ainsi une séparation de plus en plus complète, certains flacons contenant de grands volumes de liquides, tandis que les flacons intermédiaires n'en contiennent que fort peu.

Il peut se faire d'ailleurs que le point d'ébullition d'une substance coïncide avec un des points choisis pour le fractionnement. Mais ce cas ne présente pas d'inconvénient. Si la substance bout à 90°, par exemple, le liquide sera distribué soit dans le flacon 80° — 90°, soit dans le flacon 90° — 100°, soit dans chacun d'eux. Dans les deux premiers cas la substance sera isolée; le troisième cas sera indiqué par la présence de grandes quantités de liquide dans deux flacons conséeutifs; à moins qu'il n'existe dans le mélange primitif deux liquides dont les points d'ébullition soient distants de moins de 10 degrés ; dans ce cas les intervalles de température choisis pour le fractionnement doivent être plus rapprochés.

Quand on juge que le fractionnement a été poussé assez loin, on néglige les portions intermédiaires et l'on prend seulement les flacons qui contiennent le plus de liquide. On les distille à part en rejetant dans les portions intermédiaires de droite et de gauche du fractionnement général tout ce qui ne bout pas au point d'ébullition de la plus grande portion du liquide. On finit par un petit fractionnement de 2 degrés en 2 degrés qui donne bientôt un produit pur.

Telle est la méthode des distillations fractionnées, méthode des plus fréquemment employées en chimie organique, malgré la rigueur et la patience qu'exige son application.

Distillation dans le vide. — Lorsqu'il s'agit de séparer des liquides qui ne peuvent entrer en ébullition sans se décomposer, on peut souvent abaisser leur point d'ébullition en les distillant dans le vide. La distillation dans le vide a en outre l'avantage d'accentuer la différence entre les tensions de vapeurs, et de rendre la séparation des liquides plus facile.

On se sert, pour distiller dans le vide, d'un ballon résistant muni d'un réfrigérant adapté à un ballon tubulé (fig. 5). L'extrémité A de l'appareil communique avec une trompe. Il est bon d'interposer entre la trompe et l'appareil un flacon résistant de 5 à 6 litres au moins, destiné à régulariser la pression. Ce flacon est muni d'un robinet à trois voies permettant soit de mettre en communication la trompe et le flacon avec l'appareil distillatoire et un manomètre, soit d'isoler l'appareil distillatoire, ce qui dispense de refaire le vide dans le flacon lorsqu'on veut interrompre et reprendre la distillation.

L'ébullition dans le vide ne se produit souvent qu'avec de violents soubresauts. Il est bon de placer dans le bouchon du ballon un tube étiré à ses deux extrémités aussi finement que possible, l'extrémité inférieure plongeant jusqu'au fond du liquide. De la sorte il rentre continuellement dans l'appareil un chapelet de bulles d'air, autour desquelles la vapeur du liquide se produit, ce qui régularise l'ébullition. En opérant de la sorte, on distille facilement des liquides tels que la glycérine, à des températures fixes, inférieures d'une centaine de degrés à la température à laquelle l'ébullition commence sous la pression ordinaire et à laquelle le liquide se décompose.

La distillation des essences devra en général être faite dans le vide, afin d'abaisser le point d'ébullition et d'éviter les polymérisations que ces corps éprouvent par suite d'une élévation de température.

Distillation dans la vapeur d'eau. — Cette méthode peut encore être employée à l'extraction des substances volatiles.

Si, dans un liquide d'origine quelconque, il existe une matière neutre volatile,

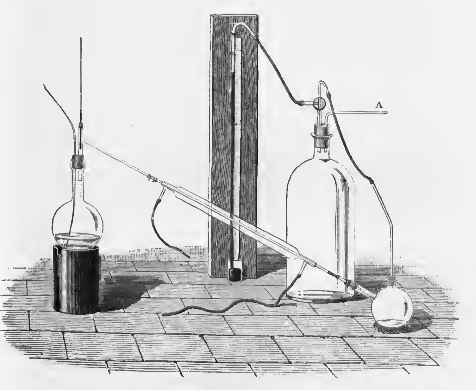


Fig. 3. Appareil pour distiller dans le vide.

tenue en suspension ou en dissolution, on commence par neutraliser le liquide, qui retient ainsi les bases et les acides volatils en dissolution saline fixe. On place le liquide neutre dans un appareil distillatoire et l'on condense avec soin les produits distillés formés d'eau et de substances volatiles neutres. Lorsque les eaux qui passent à la distillation ne contiennent plus aucune substance étrangère, ce qu'on reconnaît au goût ou par les réactifs, toutes les substances volatiles neutres ont passé dans le récipient.

Cette distillation à la vapeur en milieu neutre est surtout applicable à la séparation des hydrocarbures, des aldéhydes, des alcools, des acétones et des huiles essentielles. C'est un moyen extrêmement avantageux de purification qui est d'un usage constant dans l'industrie des essences odorantes.

Le liquide qui a été épuisé par la vapeur de ses matières neutres peut être addi-

tionné d'un léger excès d'acide sulfurique et la distillation avec de l'eau peut être continuée. On recueille alors des eaux qui contiennent des acides volatils ou des phénols ; les bases volatiles sont retenues dans l'alambic en combinaison avec l'acide sulfurique.

Lorsque la distillation dans la vapeur d'eau des substances acides est terminée, on sursature le liquide avec la potasse et l'on fait une troisième distillation qui fait passer dans le récipient toutes les matières alcalines volatiles.

Il faut ici remarquer que la vapeur d'eau à 100° entraîne parfaitement et en abondance des corps dont les températures d'ébullition sont de beaucoup supérieures, tels que l'alcool amylique bouillant à 132°, la nicotine bouillant à 242° et une grande quantité de matières bouillant jusqu'au-dessus de 300°.



Fig. 4. Sublimation de l'acide benzoïque.

4. *La sublimation* permet de séparer des principes solides volatils de principes fixes avec lesquels ils sont mélangés. On peut se servir d'appareils divers. On produit souvent la sublimation dans une marmite que l'on recouvre d'une feuille de papier buvard, collée sur le pourtour et surmontée d'un grand cône de carton. On chauffe le fond de la marmite. Les vapeurs du corps volatil filtrent à travers le papier buvard, qui retient les impuretés, et elles se condensent dans le cône. Telle est la préparation de l'acide benzoïque par la sublimation du benjoin (fig. 4).

5. *L'emploi des dissolvants* constitue une des méthodes de séparation le plus fréquemment employées dans l'analyse immédiate. On fait agir successivement des dissolvants divers sans action chimique sur le mélange, tels que l'eau, l'alcool, l'éther, le chloroforme, l'alcool méthylique, l'alcool amylique, l'éther acétique, l'acétone, la benzine, le toluène, les huiles lourdes de houille, le pétrole léger, le pétrole lourd, l'essence de térébenthine, le sulfure de carbone, etc. On détermine ainsi une première séparation d'après la solubilité respective dans ces divers liquides des divers corps mélangés. On évapore chacune de ces dissolutions partielles. Les résidus pourront être de nouveau repris par de nouveaux dissolvants, et ains de suite jusqu'à ce que les derniers résidus soient formés par des produits définis.

Les séparations se font ainsi d'une façon fort lente, quelquefois elles sont impossibles, tous les corps étant solubles, bien qu'à des degrés différents dans les divers dissolvants. On a alors recours à la méthode des *dissolutions fractionnées ;* méthode dont le principe a été indiqué par M. Chevreul. On traite les mélanges dont on veut faire l'analyse immédiate par des fractions de liquides insuffisantes pour en dissoudre la totalité. Les premières portions dissolvent surtout les parties les plus solubles, les moins solubles se dissolvent dans les dernières. On évapore chacune de ces solutions partielles et on soumet chaque résidu à un traitement semblable.

On peut aussi employer une méthode inverse, celle des *cristallisations fractionnées*. Elle consiste à faire une solution totale des produits mélangés, et à soumettre cette solution à des évaporations successives, chacune d'elles déterminant une cristallisation partielle. Les premières cristallisations entraînent la séparation des parties les moins solubles, tandis que les plus solubles cristallisent à la fin. Les produits de chaque cristallisation pourront ensuite être redissous et soumis de nouveau à une cristallisation fractionnée. Cette méthode de séparation donne même des résultats plus rapides que la théorie ne le fait prévoir. Supposons en effet une solution contenant un mélange de divers produits, et qui soit saturée par rapport à ces derniers. Après avoir évaporé une partie des dissolvants, tous les corps dissous devront se séparer et cristalliser, quoique dans des proportions différentes. Mais il arrive souvent que la solution évaporée reste dans un état de sursaturation par rapport aux substances les plus solubles. L'examen des cristaux pourra dans cette méthode donner de bonnes indications sur leur homogénéité. Souvent aussi on pourra retirer par cristallisation un principe d'une solution complexe en semant quelques cristaux identiques à ceux que l'on veut obtenir ou isomorphes.

Partage entre deux dissolvants. — Cette méthode est surtout applicable aux cas où les corps qu'on veut obtenir ne peuvent pas être isolés par la distillation ou par des précipitations. Soit une solution d'un acide ou d'une base organique, libres ou à l'état de sels. Dans le premier cas, on acidulera fortement cette solution par l'acide sulfurique. Puis on agitera le tout avec de l'éther, du chloroforme, du sulfure de carbone, ou tout autre liquide neutre insoluble dans la solution traitée. Le mieux est de laver cette solution avec différents liquides insolubles, et de faire avec chacun d'eux plusieurs lavages, jusqu'à ce que rien ne soit plus enlevé. Quant à l'acide sulfurique ajouté, il ne se dissout pas dans l'éther, en présence de l'eau. On ainsi une ou plusieurs espèces de solutions, qu'on sépare avec un entonnoir à robinet, et qu'on distille; ces solutions laissent comme résidu les corps de nature

acide ou phénolique déplacés par l'acide sulfurique et dissous par les liquides employés.

Si l'on a traité par l'éther ou le chloroforme une solution sulfurique sans résultat, ou bien dans la recherche directe d'un alcaloïde, on ajoute un excès de potasse caustique et l'on recommence à traiter la solution alcaline par les mêmes liquides, afin d'enlever ces alcaloïdes.

On pourra aussi soumettre à un même traitement le liquide neutralisé, afin d'enlever les corps qui sont aussi bien retenus en combinaison par les acides que par les alcalis.

Cette méthode permet souvent d'extraire complètement et rapidement une substance du milieu aqueux où elle se trouvait dissoute ou partiellement précipitée, si elle est peu soluble dans ce milieu; c'est ce qui arrive lorsque la solubilité de cette substance est beaucoup moins grande dans l'eau que dans les dissolvants employés. Mais il n'en est pas toujours ainsi, et le milieu primitif peut exercer sur elle une action dissolvante plus ou moins énergique. Alors le nouveau dissolvant n'enlève qu'une fraction plus ou moins grande de la matière cherchée. Il s'établit entre le dissolvant aqueux et le dissolvant insoluble un partage qui empêche une séparation complète.

Les conditions de ce partage ont été établies par MM. Berthelot et Jungfleisch. Étant donnés deux dissolvants insolubles l'un dans l'autre et un corps soluble dans chacun d'eux, et pouvant s'y dissoudre complètement dans les conditions de l'expérience, un même volume des deux dissolvants dissout des quantités du corps qui sont entre elles dans un rapport constant. Ce rapport, désigné sous le nom de *coefficient de partage*, et qui dépend de la nature du corps et de la température, tend vers une limite fixe pour les liqueurs étendues.

Si deux corps à la fois sont en dissolution, et qu'on les soumette de même à l'action de deux dissolvants, ils se partagent, dans le cas des dissolutions étendues, entre les deux dissolvants comme si chacun était seul.

On voit qu'un traitement par l'éther, le chloroforme, n'enlève qu'une fraction d'une ou de deux substances dissoutes en solution aqueuse, et qu'il faudra théoriquement un nombre infini de traitements pour en enlever la totalité. Dans certains cas, la fraction enlevée par le dissolvant insoluble est nulle ou sensiblement, et la méthode n'est pas applicable.

Dans les cas où il y a partage entre les deux dissolvants, on peut essayer de diminuer la solubilité dans l'un d'eux, en introduisant de grandes quantités de corps étrangers. S'il s'agit par exemple de traiter par l'éther une solution aqueuse et qu'il y ait partage entre l'eau et l'éther, on pourra saturer la solution aqueuse de sel marin, y ajouter un excès de potasse, ou d'acide sulfurique, selon qu'on veut extraire un alcali ou un acide. On modifie ainsi la solubilité primitive d'une substance dans l'eau et on facilite quelquefois son passage dans le nouveau dissolvant.

6. Enfin l'analyse immédiate peut avoir recours à des procédés chimiques qui engagent les principes organiques dans des combinaisons provisoires d'où on peut les séparer ensuite facilement.

Nous avons étudié l'emploi des dissolvants neutres dans l'analyse immédiate. On peut aussi se servir de dissolvants acides ou alcalins qui agissent chimiquement,

en formant avec le corps que l'on veut isoler des combinaisons salines d'où l'on peut ensuite les déplacer facilement.

On se sert des dissolvants acides toutes les fois qu'on suppose que la matière à traiter renferme des principes alcalins (écorces, goudrons, etc.). Dans ces cas, on se sert des acides sulfurique, chlorhydrique, azotique, oxalique, tartrique, tenus en dissolution dans l'eau, l'alcool ou l'éther. Les solutions éthérées et alcooliques acides, tout à fait exemptes d'eau, peuvent servir avec avantage au traitement des écorces riches en principes gommeux ou mucilagineux, qui ainsi ne peuvent gonfler. Un autre dissolvant acide fort usité est l'acide acétique cristallisable ou étendu.

Les dissolvants alcalins sont les alcalis minéraux étendus d'eau ou ces mêmes alcalis dissous dans l'alcool ou l'éther secs. Un liquide très usité est l'alcool ammoniacal.

Précipitations. — La méthode des dissolvants ainsi que les méthodes d'extraction purement physiques sont extrêmement longues et pénibles. On arrive souvent à les simplifier en appliquant la méthode des précipitations. Dans ce cas, on fait entrer la matière en dissolution, puis on la traite par une série de réactifs capables de former avec les substances qu'elle contient des combinaisons insolubles qui se précipitent.

Cette méthode est d'une application délicate. Il faut choisir les réactifs convenables, et faire des essais préalables sur de petites quantités. Les réactifs dont on se sert dans cette méthode ne doivent faire éprouver ni oxydation ni réduction à la substance qu'il s'agit d'isoler, et l'on doit pouvoir l'éliminer complètement par une réaction simple qui n'altère pas cette dernière.

C'est ainsi que l'on prépare un grand nombre d'acides organiques contenus dans des sucs végétaux en formant un sel insoluble, tel qu'un sel de plomb ou de chaux, lavant le précipité formé et régénérant l'acide par l'action de l'hydrogène sulfuré, ou de l'acide sulfurique. Telle est encore la séparation des sucres que l'on obtient souvent par la précipitation par l'acétate de plomb ammoniacal qui forme avec eux des combinaisons insolubles, combinaisons dans lesquelles on peut régénérer les sucres par l'action de l'hydrogène sulfuré, etc.

Réactifs. — Les principaux réactifs employés dans la méthode de précipitation sont :

1° Les précipitants des matières de nature alcaline ; la potasse, la soude, l'ammoniaque, la baryte, pour les corps insolubles. Ces réactifs produisent un simple déplacement des substances que l'on veut isoler. Ces bases toutefois ne permettent de séparer que les matières alcaloïdiques insolubles. Pour celles qui ne sont pas précipitées par elles, on fait usage de divers autres réactifs.

Le bichlorure de platine précipite un grand nombre d'alcaloïdes dans un état des plus favorables à l'examen chimique. Les chloroplatinates qu'il forme peuvent souvent cristalliser et se séparer les uns des autres. Ce réactif est un des plus utiles dans les recherches des matières organiques basiques. Le platine peut être éliminé facilement par l'action de l'hydrogène sulfuré. Le chlorure de platine n'est pas d'un emploi coûteux quand on garde les résidus et qu'on calcine les sels obtenus pour régénérer le platine.

Le chlorure d'or est encore un réactif précieux pour ce genre de séparations. Il

forme souvent des chloraurates plus ou moins solubles et faciles à séparer par cristallisation. On peut combiner la précipitation par le chlorure d'or avec celle par le chlorure de platine. De même que le platine, l'or est facile à régénérer et peut ainsi constituer un réactif d'usage courant.

Le bichlorure de mercure précipite aussi beaucoup d'alcaloïdes en formant des chlorures doubles, d'où l'on peut, de la même manière, retirer l'alcaloïde.

L'acide picrique, le tannin, les phosphomolybdates, les phosphotungstates alcalins, l'iodure double de mercure et de potassium, l'iodure de potassium ioduré, le ferrocyanure de potassium, le bichromate de potasse, etc., sont encore des réactifs très employés pour la précipitation des substances alcaloïques. L'iodure de potassium ioduré, en particulier, désigné sous le nom de réactif de Bouchardat, est un réactif précieux, non seulement pour déceler la présence des alcaloïdes, qu'il précipite en général dans des solutions acides extrêmement étendues, mais aussi pour les séparer. Il suffit en effet, pour obtenir l'alcaloïde, de traiter par une solution d'acide sulfureux le précipité produit par l'iodure de potassium ioduré. On transforme ainsi immédiatement la base en sulfate.

2° Pour les acides organiques, outre le déplacement et la précipitation par les acides minéraux des acides insolubles retenus en dissolution à l'état de sels, on met en jeu quelques réactifs pour les précipiter. Dans ces réactions on essaye constamment de fournir aux acides inconnus contenus dans un produit des bases capables de former avec eux des sels insolubles. Dans ce but on neutralise le liquide par un alcali minéral, puis on le traite par une série de sels jusqu'à ce qu'on obtienne un précipité qu'on sépare et qu'on examine à part.

Les précipitants les plus employés pour les principes de nature acide sont l'acétate et le sous-acétate de plomb, qui forment souvent par double décomposition des sels de plomb insolubles à acides organiques. Ces précipités séparés et lavés, étant décomposés par l'hydrogène sulfuré, ainsi que nous l'avons dit plus haut, donnent les acides libres.

On peut encore employer le perchlorure de fer, le sulfate et l'acétate de cuivre, l'azotate d'argent, les chlorures de calcium et de baryum.

On peut encore ici employer des méthodes analogues à celles des dissolutions ou des cristallisations fractionnées. Telle est la méthode des *précipitations fractionnées*. Soit, par exemple, un mélange de divers acides, en solution aqueuse. Soit une base formant avec chacun de ces acides des sels insolubles, on traitera le mélange de ces acides successivement par des fractions du poids de base qui serait nécessaire pour précipiter la totalité des acides. On séparera ainsi les divers acides suivant l'ordre dans lequel ils sont précipités par la base à l'état de sels insolubles. On pourra du reste reprendre chacun des précipités partiels obtenus, les redissoudre dans un acide et les soumettre encore à une opération analogue, jusqu'à ce que les acides obtenus par le traitement des derniers précipités soient isolés. On emploiera de même la méthode des précipitations fractionnées, dans le cas d'un mélange de bases, en ajoutant des fractions successives d'un acide donnant avec ces bases des sels insolubles.

Souvent il sera bon de neutraliser les acides ou les bases que l'on veut ainsi isoler et de traiter leurs solutions neutralisées par un sel de la base ou de l'acide par lesquels on doit faire la précipitation.

Cette méthode des précipitations fractionnées est surtout applicable aux cas dans

lesquels on veut séparer des alcaloïdes, des acides ou des corps neutres en séries analogues, comme par exemple dans les cas des acides gras.

Cette méthode est d'un usage fort pénible. On a cependant plusieurs fois été obligé d'y recourir. Les réactifs usités doivent être choisis suivant les cas; ils sont les mêmes que ceux que l'on emploie dans la méthode de précipitation simple.

Réactions diverses. — Certains cas comportent des solutions particulières que l'expérience indique et qui sont déterminées par la nature des corps auxquels on a affaire.

Les corps neutres sont plus difficiles à isoler que les alcalis et les acides; cependant certains d'entre eux présentent des réactions spéciales qui permettent de les séparer.

On peut retirer un alcool d'un milieu aqueux en introduisant dans celui-ci une grande quantité de carbonate de potasse qui s'y dissout; l'alcool vient surnager à la partie supérieure. On sépare de même plusieurs aldéhydes et acétones.

Les alcools peuvent encore être retirés d'un liquide où ils se trouvent concentrés par distillation, au moyen d'un mélange d'acide sulfurique et d'un acide tel que l'acide butyrique. Il se formera avec ce dernier un éther insoluble que l'on peut fractionner et décomposer ensuite.

Les aldéhydes forment le plus souvent des combinaisons cristallisées avec le bisulfite de soude. Ces combinaisons sont peu solubles dans un excès de réactif et peuvent être séparées. Les acétones sont dans le même cas.

Les alcools polyatomiques, tels que les matières sucrées, sont très difficiles à isoler et ne présentent guère qu'une seule réaction permettant de les isoler; c'est celle de l'acétate de plomb ammoniacal; mais ce réactif précipite aussi d'autres substances. En général, pour isoler les matières sucrées, on enlève tous les groupes de corps étrangers présentant des réactions nettes, par exemple avec l'acétate de plomb (non ammoniacal) et le sous-acétate de plomb, puis on concentre le résidu qui peut cristalliser dans l'eau après évaporation. Souvent on ajoute à l'eau de l'alcool qui diminue la solubilité de cette dernière et détermine la cristallisation.

Ajoutons enfin, pour terminer ce qui est relatif à l'emploi des procédés chimiques dans l'analyse immédiate, que chacune des méthodes précédentes telles que celles fondées sur l'emploi des dissolvants, pourra être appliquée à la séparation des divers composés obtenus par des actions chimiques.

7. Une fois que les produits ont été séparés par ces diverses méthodes, il faut voir si l'analyse immédiate a été poussée jusqu'au bout, et si l'on n'est pas encore en présence de mélanges de corps définis. On devra pour cela examiner les divers caractères que présentent les composés obtenus, tels que le point de fusion et le point d'ébullition qui doivent être constants; si les corps sont cristallisés, les cristaux doivent être homogènes; si l'on soumet les corps à une des méthodes de séparation fractionnée décrites précédemment, ils devront donner des produits dont les propriétés physiques restent constantes, et répondent à une même composition élémentaire.

8. *Détermination du point de fusion.* — Le point de fusion se détermine faci-

lement et avec exactitude, surtout si l'on ne dispose que de petites quantités de matière, de la manière suivante : On place la substance dans un tube étiré extrêmement étroit, que l'on adapte avec une bague de caoutchouc contre un thermomètre, en ayant soin que la boule du thermomètre et la matière soient à la même hauteur. On chauffe le tout dans un bain d'huile ou de paraffine en élevant la température très lentement, surtout au voisinage du point de fusion. Souvent on peut aussi déterminer le point de solidification et arriver à le faire coïncider avec le point de fusion.

9. *Détermination du point d'ébullition.* — Le point d'ébullition se détermine exactement en faisant bouillir la substance dans un ballon dont le col est entouré d'un manchon dans lequel on fait revenir la vapeur de manière à éviter le refroidissement dû à l'extérieur (fig. 5).

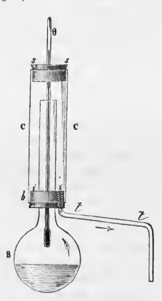


Fig. 5. Appareil pour la détermination des points d'ébullition.

§ 2. *Analyse élémentaire.*

1. L'analyse élémentaire a pour objet de trouver la proportion des divers éléments qui entrent dans la composition des composés organiques. Ces éléments se bornent au carbone et à l'hydrogène dans le cas des carbures d'hydrogène. Pour ces corps la somme des poids du carbone et de l'hydrogène trouvés dans l'analyse doit être égale au poids du carbure analysé. Chacun de ces deux éléments est dosé par une détermination spéciale. S'il s'agit d'un composé ternaire, formé de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, le poids de l'oxygène sera égal à la différence entre le poids du corps et le poids de carbone et d'hydrogène que l'on dose de même que dans le cas précédent. Si le corps contient enfin de l'azote, ce dernier élément devra être dosé séparément et l'oxygène sera calculé par différence. Enfin, les composés organiques

peuvent en outre renfermer du chlore, du brome, de l'iode, du soufre, du phosphore, etc. Chacun de ces éléments devra être dosé isolément.

Nous considérerons d'abord le cas d'un corps ne renfermant que du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène.

C'est Lavoisier qui le premier a posé le principe de la méthode analytique telle qu'elle est employée actuellement. Cette méthode consiste à brûler complètement la matière à analyser en présence d'un excès d'oxygène. De la sorte on transforme le carbone en acide carbonique, l'hydrogène en eau. Soit P le poids du corps employé; la détermination des poids p et p' d'acide carbonique et d'eau formés permettra de calculer immédiatement les poids x et y de carbone et d'hydrogène contenus dans la matière au moyen des proportions :

$$\frac{x}{p} = \frac{6}{22};$$
$$\frac{y}{p'} = \frac{1}{9}$$

Les poids X et Y de carbone et d'hydrogène contenus dans 100 parties du corps analysé seront donnés par les proportions :

$$\frac{X}{x} = \frac{P}{100}$$
$$\frac{Y}{y} = \frac{P}{100}$$

Lavoisier produisait cette combustion sur la cuve à mercure dans des cloches remplies d'oxygène. La matière organique était placée dans l'intérieur de la cloche; il en déterminait l'inflammation en concentrant sur elle les rayons solaires au moyen d'un miroir concave.

Il fit aussi une série d'expériences avec des appareils analogues à ceux dont on se sert actuellement. Mais ces expériences restèrent longtemps inédites.

— Après lui, Gay-Lussac et Thenard produisirent la combustion de la matière organique, non pas dans l'oxygène pur, mais au moyen d'un excès de chlorate de potasse. Le poids de chlorate de potasse employé était déterminé. Calciné seul, il aurait dégagé un certain volume d'oxygène V. Calciné avec la matière organique, il dégageait un volume différent V', une partie V'' étant absorbée pour former un égal volume d'acide carbonique, une autre se combinant avec deux fois son volume d'hydrogène pour former de l'eau. En outre, dans le cas d'une matière oxygénée, le volume d'oxygène V' contenait aussi le volume d'oxygène x de la matière organique, volume qui s'ajoutait à celui dégagé par le chlorate.

On déterminait le volume V'' d'acide carbonique dégagé, en absorbant ce gaz par la potasse, et notant la diminution de volume produite. Cette détermination permettait de déduire immédiatement la proportion de carbone.

Il est facile de se rendre compte comment on pouvait déterminer le volume x de l'oxygène de la matière, ainsi que le volume y de l'hydrogène. Le volume d'oxygène mesuré V' était en effet égal à la somme du volume V de l'oxygène contenu dans le chlorate, et du volume x contenu dans la matière organique diminuée du volume de l'oxygène contenu dans l'acide carbonique V'', et de la moitié du volume

de l'hydrogène de la matière organique, soit $\frac{y}{2}$. On pouvait donc écrire l'équation :

$$V' = V + x - V'' - \frac{y}{2}$$

En écrivant, d'autre part, que la somme du poids du carbone, de l'hydrogène et du volume x d'oxygène était égale au poids de matière employé, on avait une deuxième équation qui, combinée à la première, permettait de calculer x et y. On pouvait en déduire les poids d'hydrogène et d'oxygène contenus dans la matière.

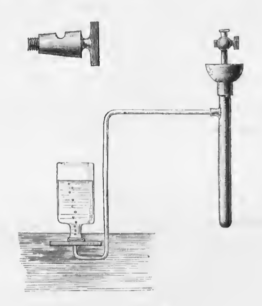


Fig. 6. Appareil de Gay-Lussac et Thenard.

La combustion se produisait dans un tube de fer chauffé (fig. 6). On y introduisait à l'état de boulettes le mélange de chlorate de potasse et de matière organique à analyser au moyen d'un robinet muni d'une cavité, après avoir balayé l'air de l'appareil avec l'oxygène dégagé par du chlorate de potasse pur. Les gaz produits étaient recueillis sur la cuve à mercure. On en mesurait le volume et l'on y dosait l'acide carbonique.

Cette méthode présente de grandes causes d'erreur. Gay-Lussac et Thenard en ont cependant, avec une très grande habileté, tiré des résultats exacts, et ont analysé ainsi un certain nombre de composés organiques. Mais elle est inapplicable aux corps volatils et à la plupart des composés nitrés.

Plus tard Gay-Lussac modifia heureusement cette méthode. Il remplaça le chlorate de potasse par l'oxyde de cuivre, corps qui ne dégage pas d'oxygène par l'action de la chaleur, mais qui, chauffé avec un corps renfermant du carbone et de l'hydrogène, est réduit par ce dernier avec production d'acide carbonique et d'eau. Il dosait l'hydrogène par une première expérience, en déterminant l'augmentation de poids

d'un tube contenant des matières desséchantes; le carbone était dosé dans une deuxième opération. Il mesurait le volume d'acide carbonique produit.

La méthode actuellement en usage est fondée sur le même principe. Elle a été proposée par Liebig. Mais le carbone et l'hydrogène y sont dosés simultanément. De plus, le carbone y est dosé en poids et non plus en volume, ce qui donne des résultats beaucoup plus exacts. Voici comment on peut procéder :

Supposons d'abord qu'on ait à faire l'analyse d'un composé organique solide. En premier lieu, la matière à analyser doit être privée de l'eau d'interposition qu'elle peut contenir. On y arrive en pressant la matière pulvérisée dans du papier buvard. Cet essorage doit être fait rapidement, si l'on a affaire à un corps avide d'humidité.

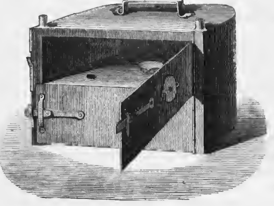


Fig. 7. Étuve.

Si ce corps est un hydrate, on pourra lui faire perdre son eau d'hydratation à l'étuve (fig. 7), ou sous une cloche, au-dessus de l'acide sulfurique (fig. 8), et, dans

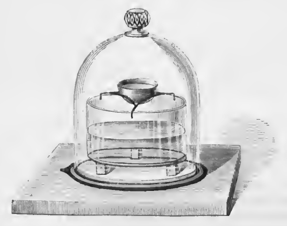


Fig. 8. Cloche à dessécher.

ce dernier cas, on activera la dessiccation en faisant le vide dans la cloche ; on pourra encore analyser immédiatement cet hydrate. L'hydrogène correspondant à

l'eau d'hydratation sera dans ce cas compris dans l'hydrogène total obtenu. L'échantillon d'analyse une fois préparé, on le place dans un tube bouché (fig. 9) pouvant être maintenu sur un petit support. On prélève une petite portion du produit (environ 0gr,3 à 0gr,4 pour chaque analyse). Le poids de matière employé sera déterminé par deux pesées du tube, faites avant et après le prélèvement.

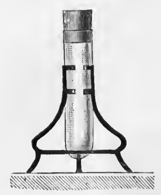


Fig. 9.
Tube à échantillon d'analyse.

Avant de commencer l'opération, il faut préparer une provision d'oxyde de cuivre *sec* et refroidi. Cette préparation doit être faite avec les plus grandes précautions, l'oxyde de cuivre étant une substance avide d'eau. Pendant longtemps, on s'est servi d'oxyde de cuivre préparé par la calcination de l'azotate de cuivre. Cet oxyde a l'inconvénient de retenir souvent un peu d'acide azotique, qui peut donner lieu à des erreurs. De plus il est très ténu et très hygrométrique. On emploie actuellement l'oxyde de cuivre obtenu par la calcination de la tournure de cuivre. On le prépare en chauffant la tournure de cuivre dans deux vases de terre renversés (on obtient de très bons résultats avec deux pots à fleurs dont on a agrandi les ouvertures). Après avoir chauffé modérément plusieurs heures, on pile grossièrement la tournure de cuivre oxydée, et l'on soumet à une nouvelle calcination les morceaux non oxydés. En tamisant l'oxyde ainsi formé à travers deux tamis, l'un assez fin, l'autre en mailles plus larges, on obtient l'oxyde en petits grains. Cet oxyde, pendant ces opérations, ayant pu se souiller de poussières organiques, et surtout ayant absorbé de l'humidité, il est nécessaire de le chauffer au rouge dans un moufle avant de s'en servir pour l'analyse. Puis on l'introduit encore chaud, au moyen d'une main de laiton que l'on chauffe au rouge avant de s'en servir, dans un matras bien séché où on le laisse refroidir après avoir bouché le col du matras avec un bouchon de caoutchouc traversé par un tube dessiccateur contenant de la pierre ponce sulfurique, tel que le représente la figure 10.

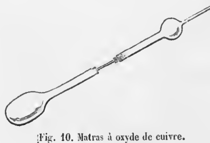


Fig. 10. Matras à oxyde de cuivre.

La combustion de la matière organique se fait dans un tube de verre que l'on chauffe sur une grille munie d'une série de brûleurs Bunsen à robinets (fig. 14). Autrefois on entourait le tube, pour le protéger, avec une spirale de feuille de clinquant. Il est plus commode de le poser sur une rigole faite avec une feuille de clinquant au fond de laquelle on a placé un peu d'amiante.

Le tube qui doit servir à la combustion doit être de verre peu fusible. Il doit avoir 70 à 80 centimètres de longueur et de 12 à 15 millimètres de diamètre intérieur. Il doit être à une extrémité étiré en col de cygne avec un renflement permettant d'adapter un caoutchouc (fig. 11). Ce tube doit être absolument dépourvu de

poussières organiques et d'humidité. On peut le laver à l'acide et le sécher ensuite. Pour détruire toutes les poussières organiques et le dessécher complètement, il est



Fig. 11. Tube à analyse organique.

bon de le sécher au rouge, en y faisant passer un courant d'oxygène sec. Cet oxygène est fourni par un gazomètre, auquel sont adaptés des flacons laveurs contenant une solution de potasse et de l'acide sulfurique, et deux longs tubes en U à potasse et à pierre ponce sulfurique. Le même gazomètre fournira l'oxygène qui est nécessaire, comme on le verra, pour terminer l'analyse. L'extrémité du tube de caoutchouc qui termine l'appareil dessiccateur joint au gazomètre doit toujours être maintenue bien sèche et rester bouchée avec un bouchon de verre quand on ne se sert pas de l'oxygène. Ajoutons, pour terminer ce qui a rapport au gazomètre, qu'il est utile d'y adapter un robinet à la partie supérieure, permettant d'y introduire de l'eau directement lorsque la pression exercée par l'eau de la cuvette supérieure du gazomètre n'exerce plus sur l'oxygène une pression suffisante pour lui permettre de traverser le tube à analyse et les tubes qui y sont adaptés. Sans cette précaution on ne peut utiliser qu'une fraction du gaz contenu dans le gazomètre. Le tube une fois bien sec, on en bouche l'extrémité. En refroidissant il se remplit d'oxygène sec.

On ferme alors à la lampe l'extrémité effilée du tube. Puis on y introduit une longueur d'environ 15 centimètres d'oxyde de cuivre, qui occupe la partie postérieure du tube; on y fait tomber la matière à analyser, au moyen du tube dans lequel on a enfermé l'échantillon d'analyse; enfin on achève de le remplir avec de l'oxyde de cuivre, en ayant soin d'entraîner les parcelles de matières organiques qui auraient pu rester adhérentes au tube.

Le tube ainsi préparé est soigneusement bouché. On fait les pesées des tubes dans lesquels devront se condenser l'eau et l'acide carbonique résultant de la combustion du corps. L'eau est absorbée dans un petit tube en U contenant de la pierre ponce sulfurique. A la partie supérieure se trouve un petit tampon d'amiante qui doit rester blanche après la fin de l'opération. Il est muni à ses deux extrémités de deux tubes recourbés, exactement adaptés au moyen de deux bouchons de



Fig. 12. Tube pour recueillir l'eau.

caoutchouc. L'un de ces tubes (fig. 12) est recourbé en forme d'U et porte à la partie inférieure une ampoule destinée à renfermer la plus grande partie de l'eau formée. A la fin de l'opération et après les pesées, on fait écouler l'eau qui s'y est condensée. De la sorte le tube peut servir fort longtemps ; de plus cette disposition permet de juger si la combustion a été bien complète, car dans ce cas l'eau condensée doit être parfaitement incolore, insipide et à peu près inodore.

L'acide carbonique est absorbé dans un tube de Liebig que l'on pèse et que l'on relie au premier au moyen d'un tube de caoutchouc bien ajusté. C'est un tube recourbé en forme triangulaire, et dans lequel on a soufflé 5 boules reliées entre elles par des étranglements, ou mieux par des tubes recourbés horizontalement



Fig. 13. Tubes de Liebig.

(fig. 13) et que le gaz est obligé de traverser successivement. On y introduit une solution de potasse caustique d'une densité égale à 1,45 ; on doit éviter l'emploi d'une solution trop concentrée qui donnerait en peu de temps des cristaux de carbonate de potasse pouvant déterminer une obstruction du tube. Une solution moins dense serait trop vite saturée; en outre elle laisserait se dégager trop de vapeur d'eau.

C'est dans le tube Liebig que se produit la condensation de l'acide carbonique. Pour achever cette condensation, et surtout pour absorber la petite quantité de vapeur d'eau qui peut être vaporisée, on fait suivre le tube Liebig par un tube en U contenant de la potasse caustique et qui est aussi pesé avant l'analyse. Dans une combustion bien conduite, l'augmentation de poids de ce tube ne doit guère dépasser 2 à 3 milligrammes. Enfin on adapte à l'extrémité un tube en U contenant de la pierre ponce sulfurique. Ce tube ne doit pas être pesé. Il sert seulement à absorber l'humidité de l'air qui pourrait rentrer dans l'appareil par suite d'absorptions intérieures. Quant à l'acide carbonique qui pourrait ainsi être introduit, le poids en est négligeable.

La figure 14 montre l'ensemble de l'appareil, à peu près tel qu'il doit être monté.

L'ensemble de ces tubes étant disposé comme nous venons de le dire, on allume les becs de gaz placés à la partie antérieure du tube, de manière à porter au rouge l'oxyde de cuivre, en ayant soin de ne pas chauffer les portions voisines de la région où se trouve la matière à analyser, qui pourrait, par conductibilité, s'échauffer et éprouver un commencement de décomposition avant que les parties antérieures ne soient assez chaudes pour décomposer les vapeurs résultantes. Puis on allume les becs placés à la partie postérieure du tube, de manière à la porter au rouge. Enfin on allume les becs situés à droite et à gauche de la portion où se trouve la matière, de manière à déterminer la combustion. Cette combustion doit être menée très lentement, sinon elle se produit d'une façon incomplète. La marche en est très nettement indiquée par le nombre de bulles qui traversent le tube Liebig et que l'on doit pouvoir compter facilement.

La fin de la combustion est indiquée par la fin du dégagement gazeux, lorsque tout le tube est porté au rouge sur toute sa longueur, et par une absorption qui se produit dans le tube Liebig. Il faut alors, pour terminer l'analyse, faire passer dans l'appareil un courant d'oxygène. Cette opération a un double but : en premier lieu, elle sert à entraîner tout l'acide carbonique qui reste dans le tube à combustion. En outre elle permet d'achever la combustion des petites quantités de charbon qui

n'auraient pas été brûlées par l'oxyde de cuivre. Elle a aussi l'avantage de réoxyder le cuivre réduit pendant l'opération. On ouvre le robinet du gazomètre d'oxygène

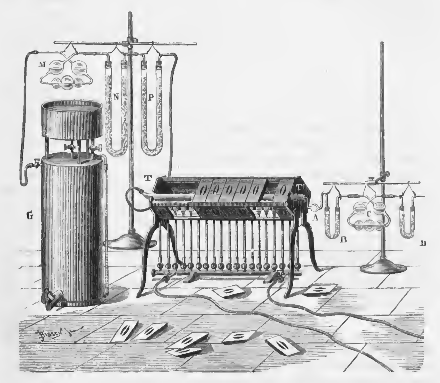


Fig. 14. Analyse organique.

et on adapte le tube de caoutchouc à la partie effilée. L'oxygène étant ainsi maintenu sous une faible pression, on casse la pointe effilée du tube ; l'oxygène passe dans le tube et balaye l'acide carbonique ; mais les premières portions ne déterminent pas de dégagement gazeux dans le tube Liebig ; elles servent à oxyder le cuivre réduit. On observe en effet, dans la région du tube où se trouvait la matière organique, une tranche incandescente ; l'incandescence se propage lentement, et sous l'influence de la température élevée qu'elle produit, la combustion du carbone qui peut rester se fait d'une façon complète, mieux même que lorsqu'on fait passer l'oxygène dès le commencement de la combustion, ainsi qu'on le recommande souvent. On fait passer l'oxygène jusqu'à ce que l'on puisse constater, à l'aide d'une allumette présentant un point en ignition, qu'il se dégage à l'extrémité de l'appareil. Il ne reste plus qu'à peser les tubes à acide sulfurique et à potasse. Mais avant de les démonter, on fait passer par aspiration un certain volume d'air dans le système de ces divers tubes, afin d'y remplacer l'oxygène par l'air. L'oxygène, en effet, est plus lourd que l'air, ce qui causerait une erreur sensible surtout pour le tube Liebig. On a soin du reste de dessécher l'air qu'on introduit ainsi par aspiration.

On pèse enfin les tubes, et on détermine l'eau et l'acide carbonique absorbés.

Nous avons supposé le cas où la substance à analyser était solide. On opère de même pour un corps solide, mais le corps est dans ce cas introduit dans une ampoule étirée pesée vide, que l'on remplit incomplètement en la chauffant légèrement et plongeant la pointe dans le liquide. On la ferme à la lampe et on la pèse, ce qui donne le poids de la matière introduite. Avant de laisser tomber l'ampoule dans le tube à combustion, on a soin d'en casser la pointe que l'on introduit elle-même avec l'ampoule.

On ne peut opérer de la sorte si l'on a affaire à un liquide peu volatil et ne pouvant pas entrer en décomposition sans se décomposer, car l'ampoule se remplirait de matière carbonisée qui échapperait à la combustion. On introduit, dans ce cas, le liquide dans un petit tube ouvert. L'oxyde de cuivre que l'on ajoute ensuite pénètre dans le tube et s'imbibe du liquide.

Dans le cas d'une matière azotée, la combustion se fait encore de même ; mais il faut avoir soin de placer à la partie antérieure du tube une colonne d'environ 25 centimètres de tournure de cuivre destinée à réduire les vapeurs nitreuses qui peuvent s'échapper et qui seraient absorbées par le tube à acide sulfurique et surtout par le tube à potasse. Cette colonne de cuivre doit être portée au rouge en même temps que la partie antérieure de la colonne d'oxyde de cuivre. On ne doit pas prendre pour cet usage du cuivre oxydé et réduit par l'hydrogène, ainsi qu'on le recommande quelquefois, car ce cuivre réduit pourrait retenir un peu d'hydrogène et dégager de l'eau dans la combustion. Il suffit de prendre de la tournure de cuivre bien propre et chaude.

On doit encore ajouter une colonne de cuivre dans la combustion d'une matière contenant du chlore, du brome, de l'iode, du soufre, etc. Dans ces divers cas, le tube à combustion doit être un peu plus long que pour l'analyse des corps contenant simplement du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène.

Lorsqu'on brûle un sel organique, trois cas peuvent se présenter : ou bien le métal du sel peut rester dans le résidu à l'état métallique ou à l'état d'oxyde ; c'est ce qui a lieu avec les sels des métaux proprement dits, tels que les sels de cuivre, de platine, etc. Ou bien le sel peut donner par la calcination un carbonate, comme cela a lieu avec les sels de potasse et de soude. Enfin il peut rester un mélange de carbonate et d'oxyde. C'est ce qui a lieu avec les sels des métaux terreux, tels que les sels de chaux, de baryte, de strontiane. Dans le premier cas, une analyse faite dans les conditions précédentes donnera exactement le carbone et l'hydrogène. Dans le second cas, on pourra restituer par le calcul la quantité d'acide carbonique correspondant au potassium et au sodium que l'on aura dosé par une opération directe. Dans le troisième cas, ou encore dans le cas d'un sel alcalin contenant en même temps du chlore, du brome, de l'iode, du soufre, etc., et dont la nature du résidu sera mal déterminée, il sera facile de dégager tout l'acide carbonique correspondant au carbone qu'il peut contenir ; il suffira de mélanger intimement ce sel avec un acide non volatil qui puisse déplacer complètement l'acide carbonique. M. Dumas a proposé l'emploi de l'acide antimonique. On peut aussi employer la silice précipitée et sèche. On a recours d'ordinaire à l'acide tungstique, dont l'emploi a été proposé par M. Cloëz.

Nous signalerons, pour terminer le dosage du carbone et de l'hydrogène dans les

matières organiques, que l'on emploie souvent le procédé de M. Cloëz, qui opère ses combustions dans un tube de fer contenant de l'oxyde de cuivre. La matière est placée dans une nacelle de platine. La combustion se fait dans un courant lent d'oxygène, et la marche en est indiquée par l'augmentation du nombre de bulles qui traversent le tube Liebig. L'oxyde de cuivre peut ainsi servir indéfiniment.

On peut aussi remplacer le tube de fer par un tube de verre, ce qui permet de voir à l'intérieur comment la combustion se produit.

Cette méthode a l'avantage d'éviter l'opération assez longue et délicate du remplissage du tube d'oxyde de cuivre sec. Il suffit, avant d'opérer l'analyse, de dessécher l'oxyde, en y faisant passer à chaud un courant d'oxygène. Elle permet aussi de peser et d'analyser le résidu de la combustion. Mais l'absorption de l'acide carbonique s'y produit d'une façon moins exacte que dans le tube Liebig. Son plus grand inconvénient est d'être d'un emploi difficile dans les cas où l'on est obligé d'employer une colonne de cuivre métallique, ce cuivre étant rapidement transformé en oxyde, si on le chauffe suffisamment pour détruire d'une manière complète les vapeurs nitreuses, pour absorber le chlore, etc.

2. *Dosage de l'azote.* — Lorsque le corps que l'on veut analyser renferme de l'azote, la détermination de ce corps doit être faite par un dosage spécial.

On peut employer deux méthodes. Dans la première on dose l'azote en volume à l'état libre ; l'autre consiste à le doser à l'état d'ammoniaque. Elles présentent à peu près le même degré de précision, mais la première est générale, tandis que la deuxième ne peut être employée lorsque le corps à analyser est un dérivé de l'acide azotique ou d'un composé oxygéné de l'azote. Dans les cas où elle est applicable, elle est d'un emploi plus rapide. Nous allons d'abord décrire la première.

1° *Dosage de l'azote en volume.* — Cette méthode due à M. Dumas est fondée sur l'action de l'oxyde de cuivre sur les matières azotées. Il se produit au rouge naissant de l'azote plus ou moins mélangé d'oxydes d'azote suivant la nature du corps azoté et qui se dégage en même temps que l'acide carbonique et la vapeur d'eau produits par la combustion du carbone et de l'hydrogène. Les oxydes d'azote peuvent être réduits par le cuivre et dégager tout l'azote qu'ils contiennent En mesurant le volume de l'azote ainsi obtenu, on pourra calculer la proportion d'azote contenue dans le corps à analyser.

On se sert d'un tube de verre peu fusible d'environ 90 centimètres de longueur, fermé à une extrémité. On place au fond du tube du bicarbonate de soude sec sur une longueur d'environ 10 centimètres ; ce corps est destiné à fournir de l'acide carbonique qui sert à balayer le tube et à chasser tout l'air qu'il contient au début, à entraîner tout l'azote qui reste dans le tube à la fin de l'opération. On ajoute une colonne d'environ 15 centimètres d'oxyde de cuivre, puis le mélange d'oxyde et de matière sur une longueur d'environ 15 centimètres, mélange que l'on fait exactement sur une feuille de papier. On ajoute une colonne de 25 centimètres d'oxyde de cuivre avec lequel on a soin d'entraîner les parcelles de matière qui peuvent rester adhérentes à la feuille de papier et au tube. Enfin on achève de remplir le tube avec une colonne de 25 centimètres de tournure de cuivre.

Si la matière à analyser est liquide, on la renferme dans une ampoule ou dans un tube ouvert comme dans le dosage du carbone et de l'hydrogène.

Il est inutile que l'oxyde de cuivre dont on se sert soit sec ; mais il faut qu'il ait été soumis à une calcination récente, afin de détruire les poussières azotées qu'il pourrait contenir.

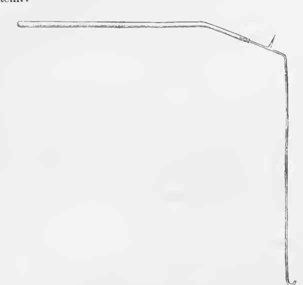


Fig. 15. Tube pour le dosage de l'azote en volume.

Il est bon de recourber légèrement l'extrémité ouverte du tube (fig. 15) et de faire sortir de la grille à combustion sur laquelle on chauffe le tube cette partie recourbée. On évite de la sorte que l'eau qui peut être dégagée par l'oxyde de cuivre non desséché, par le bicarbonate de soude et enfin par la combustion de l'hydrogène de la matière, ne se condense à la partie antérieure du tube et n'en détermine la rupture.

Le tube étant placé sur la grille à analyse dans une rigole de clinquant munie d'amiante, on y adapte, au moyen d'un bouchon de caoutchouc bien ajusté, un tube abducteur d'une longueur verticale supérieure à 76 centimètres. Ce tube porte à la partie supérieure un tube vertical qui lui est soudé, muni d'un robinet de verre bien graissé, ou portant simplement une partie étirée pouvant être facilement scellée à la lampe. Le dernier tube peut être mis en communication avec une machine pneumatique avec laquelle on peut faire le vide à la fois dans le tube à combustion et dans le tube abducteur. La partie inférieure de ce dernier plonge dans une petite cuve à mercure, et peut mener les gaz dans une éprouvette pleine de mercure, et dans laquelle on introduit, au moyen d'une pipette courbe, une petite colonne de solution concentrée de potasse.

L'appareil ainsi disposé, on enlève avec la machine pneumatique l'air contenu dans le tube. Le mercure s'élève dans le tube abducteur, sans pouvoir pénétrer dans le tube à combustion. Pour enlever l'air d'une manière complète, on chauffe légèrement le bicarbonate, jusqu'à ce que l'appareil soit rempli d'acide carbonique, et l'on fait le vide de nouveau, et l'on recommence cette opération une deuxième fois. On ferme enfin le robinet supérieur, ou bien l'on scelle à la lampe la partie

étirée du tube, et l'on vérifie que le niveau du mercure ne s'abaisse pas dans le tube abducteur. On commence alors à porter au rouge la colonne de cuivre et la partie antérieure de la colonne d'oxyde de cuivre; puis, on chauffe l'oxyde de cuivre situé à la partie postérieure du tube. On achève enfin de chauffer la partie moyenne en se rapprochant peu à peu de la région où se trouve le mélange de matière et d'oxyde de cuivre. On arrive enfin à cette dernière, que l'on chauffe lentement en se réglant sur la vitesse du dégagement gazeux qui se produit dans l'éprouvette. Dans cette dernière, la potasse absorbe l'acide carbonique et l'azote se rend à la partie supérieure. A la fin de l'opération, le dégagement gazeux s'arrête. Il ne reste plus qu'à entraîner tout l'azote qui reste dans le tube. On chauffe le bicarbonate de soude, l'acide carbonique produit balaye le tube. On agite alors l'éprouvette pour bien absorber l'acide carbonique qui aurait pu échapper à l'action de la potasse, et on la porte sur une cuve pleine d'eau. Le mercure tombe au fond ainsi que la solution de potasse. On transvase le gaz au moyen d'un entonnoir dans une éprouvette graduée d'un diamètre aussi étroit que possible, et on lit le volume V (en centimètres cubes) de l'azote saturé d'humidité à une température t et une pression H que l'on détermine. Soit f la tension maxima de la vapeur d'eau à la température t, le volume à zéro et à $0^m,760$ serait :

$$\frac{V}{1+0,00366\,t+} \times \frac{H-f}{0,760}.$$

D'autre part, $0^{gr},001256$ étant le poids d'un centimètre cube d'azote, le poids de ce volume d'azote sera :

$$\frac{0,001256 \times V(H-f)}{(1+0,00366\,t)\,0,760},$$

et la proportion d'azote contenue dans 100 parties de matière analysée sera :

$$\frac{0,1256 \times V(H-f)}{(1 \times 0,00366\,t)\,0,760 \times p}.$$

Il peut souvent arriver, surtout quand la substance à analyser est très oxygénée, comme dans le cas d'une substance nitrée, que les oxydes de l'azote ne soient pas réduits par le cuivre d'une manière complète; l'azote qui se trouve dans l'éprouvette peut alors renfermer un peu de protoxyde d'azote et de bioxyde d'azote. A la rigueur, la présence du premier gaz n'est pas une cause d'erreur, puisque le protoxyde d'azote contient son volume d'azote. Mais le second ne contient que la moitié de son volume d'azote : sa présence serait donc une cause d'erreur par excès. Il faut autant que possible conduire l'analyse de façon à obtenir de l'azote pur ; cependant l'analyse ne serait pas perdue si l'on avait dégagé un peu de bioxyde d'azote. Il suffit d'en doser la proportion et de retrancher du volume total la moitié du volume occupé par ce gaz. Pour le doser, on introduira une portion du mélange dans un tube gradué que l'on portera sur la cuve à mercure, et l'on agitera avec une solution de sulfate de protoxyde de fer. L'absorption ainsi produite donnera la proportion du bioxyde d'azote.

Il sera bon enfin de s'assurer, au moyen du pyrogallate de potasse, que l'azote est exempt d'oxygène.

2° *Dosage de l'azote à l'état d'ammoniaque.* — Ce procédé, dû à MM. Will et Varrentrapp, est fondé sur l'action des hydrates alcalins sur les matières azotées, à haute température. L'eau de ces hydrates est décomposée. L'oxygène oxyde le carbone et il se produit des carbonates alcalins; l'hydrogène se fixe sur l'azote et donne de l'ammoniaque. Nous avons dit que ce procédé n'est pas général; mais il est d'une application rapide dans les cas où l'on peut en faire usage, surtout depuis la modification apportée au procédé par M. Peligot, modification consistant à remplacer le dosage par pesée de l'ammoniaque formée à l'état de chloroplatinate d'ammoniaque par un simple dosage volumétrique.

On n'emploie pas les hydrates alcalins purs, qui entreraient facilement en fusion et attaqueraient le verre en donnant des silicates fusibles, mais la chaux sodée obtenue en calcinant 2 parties de chaux éteinte avec une dissolution de 1 partie de soude caustique.



Fig. 16. Appareil pour le dosage de l'azote à l'état d'ammoniaque.

On se sert d'un tube à combustion d'environ 60 centimètres de longueur (fig. 16). Au fond, on introduit quelques grammes d'oxalate de chaux pur et sec, destiné à produire à la fin de l'opération un courant de gaz (acide carbonique et oxyde de carbone) permettant d'entraîner l'ammoniaque qui reste dans le tube, puis une colonne de 15 centimètres de chaux sodée, mélange de morceaux et de poussière obtenu en concassant grossièrement la chaux sodée; enfin un mélange de chaux sodée et de matière à analyser (15 cent.); on achève de remplir le tube avec de la chaux sodée concassée, en ayant soin d'entraîner comme précédemment les parcelles de mélange restées adhérentes. Enfin on place à la partie supérieure un tampon d'amiante destiné à empêcher toute projection d'eau alcaline. Le tube à combustion est chauffé sur une grille dans une rigole de clinquant garnie d'amiante. On y adapte un tube à 3 boules, dit tube de Will et Varrentrapp, contenant 10 centimètres cubes d'acide sulfurique ou chlorhydrique très dilué. On porte au rouge la partie antérieure du tube, puis on chauffe la partie postérieure. Le dégagement gazeux doit se produire lentement dans le tube. On termine en chauffant l'oxalate de chaux.

Soit n le nombre de divisions d'eau de baryte qui saturent les 10 centimètres cubes de l'acide primitif; après la combustion, on aura un nombre inférieur n'. L'ammoniaque produite équivaut donc à n-n' divisions d'eau de baryte. Il sera donc facile de calculer la quantité d'azote contenue dans la matière si l'on a dosé l'eau de baryte avec une solution acide d'un titre connu.

La chaux sodée renferme quelquefois de petites quantités d'azotites, pouvant dégager un peu d'ammoniaque. Il est bon de s'assurer de sa pureté par une opération préliminaire.

3. *Dosage simultané du carbone, de l'hydrogène et de l'azote.* — En général, on détermine par deux dosages distincts la proportion du carbone et de l'hydrogène d'une part, de l'azote de l'autre. Cependant il peut quelquefois être utile, surtout lorsqu'on ne dispose que de petites quantités de matière, de doser ces trois éléments simultanément, au moyen d'un seul échantillon de matière. M. Wheeler a modifié le procédé de dosage du carbone et de l'hydrogène de manière à pouvoir recueillir en même temps en nature l'azote contenu dans la substance à analyser. On dispose l'appareil comme dans une combustion ordinaire avec les tubes destinés à absorber l'eau et l'acide carbonique. La partie antérieure du tube à combustion contient une colonne d'oxyde de cuivre précédée par une colonne de cuivre. A la partie postérieure du tube on a placé du chlorate de potasse que l'on chauffe au début de façon à balayer tout l'air contenu dans l'appareil et à le remplacer par de l'oxygène. Cette opération une fois faite, on fait communiquer l'extrémité de l'appareil avec un tube se rendant dans une grande éprouvette sur la cuve à mercure. L'appareil ainsi disposé, il faut remplacer l'oxygène qui remplit le tube à combustion par de l'acide carbonique, afin d'éviter l'oxydation de la colonne de cuivre antérieure. Dans ce but, on chauffe un poids déterminé d'oxalate neutre de plomb $C^4Pb^2O^8$ sec, dont la combustion totale du carbone dégage 29,83 pour 100 d'acide carbonique, et que l'on a placé après le chlorate de potasse dont il est séparé ainsi que de la matière organique par une petite colonne d'oxyde de cuivre. Par la calcination il dégage de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone ; ce dernier est transformé en acide carbonique en traversant la colonne d'oxyde de cuivre que l'on a soin de chauffer. L'acide carbonique résultant est absorbé par les tubes à potasse, il doit en être tenu compte dans l'analyse. A la fin de la combustion, on fait de nouveau passer de l'oxygène pour balayer l'azote.

On a ainsi dans l'éprouvette un mélange d'azote et d'oxygène. On mesure le volume de l'azote après avoir absorbé l'oxygène.

4. *Analyse des substances explosives.* — On peut encore employer les méthodes précédentes de dosage du carbone, de l'hydrogène et de l'azote à l'analyse des substances explosives, solides ou liquides, telles que les dérivés nitrés. Il suffit de les mélanger intimement avec un poids déterminé d'une matière organique plus difficile à brûler, de composition chimique bien déterminée. La masse du mélange que l'on brûle ainsi étant plus considérable, la température ne peut plus s'élever comme dans le cas d'une substance explosive seule ; on empêche ainsi l'explosion et la combustion peut être menée lentement. On pourra prendre, par exemple, un sucre pulvérisé dans le cas d'un corps solide, ou dans le cas d'un liquide un carbure d'hydrogène bien défini. On devra retrancher des poids de l'eau et de l'acide carbonique obtenus ceux de l'eau et de l'acide carbonique qui correspondent à l'hydrogène et au carbone du corps étranger ainsi introduit.

5. Il nous reste, pour terminer l'analyse élémentaire des composés organiques, à dire comment on peut doser les corps qui peuvent y entrer par substitution, tels que le chlore, le brome, l'iode, le soufre, le phosphore et les métaux.

6. *Dosage du chlore, du brome, de l'iode.* — On peut employer deux procédés :

1° *Dosage par la chaux.* — Une matière chlorée, bromée, iodée, étant chauffée avec de la chaux, tout le chlore, le brome et l'iode de ces substances est transformé en chlorure, bromure et iodure de calcium. On emploie de la chaux pure, ou exempte de chlorure. La chaux de marbre convient généralement pour cet usage. Il est bon cependant d'en dissoudre une portion dans l'acide azotique et de vérifier que la dissolution filtrée ne précipite pas, du moins d'une manière sensible, par l'azotate d'argent. L'opération se fait dans un long tube étroit. On commence par porter au rouge la partie antérieure de la colonne de chaux, avant de décomposer la matière organique. La combustion opérée, on fait tomber la chaux contenue dans le tube dans un vase contenant de l'eau, on rince le tube avec de l'eau, on achève de le laver avec de l'acide azotique que l'on verse sur la chaux. Enfin on achève de dissoudre la chaux en ajoutant de l'acide azotique jusqu'à ce que la dissolution reste acide au tournesol. Il faut éviter dans cette dissolution que l'acide azotique concentré se trouve en présence avec la chaux, parce qu'il pourrait se former avec les chlorure, bromure et iodure de calcium un mélange d'acide azotique et d'hydracides, pouvant dégager des vapeurs contenant du chlore, du brome, de l'iode, ce qui occasionnerait une erreur par défaut. La dissolution effectuée, on la filtre, pour séparer les parties restées insolubles, formées surtout par une partie du charbon de la matière organique. Il ne reste plus qu'à doser le chlore, le brome et l'iode en précipitant la liqueur filtrée par un excès de solution d'azotate d'argent, d'après la méthode ordinaire.

2° *Procédé Carius.* — Le procédé primitif de Carius consiste à détruire les matières organiques par l'acide nitrique d'une densité de 1,4 dans des tubes fermés. L'oxydation de ces matières s'accomplit à une température peu supérieure à 100°, et elles se trouvent rapidement transformées en eau et en acide carbonique, pendant que le chlore se convertit en partie en acide chlorhydrique, et que la plus grande partie se trouve à l'état de liberté à la fin de l'opération. Quant au brome et à l'iode, ils paraissent être mis en liberté entièrement.

Les substances à analyser sont contenues dans de petites ampoules de verre mince terminées par des pointes. Après les avoir introduites dans les tubes et avoir scellé ces derniers à la lampe, on en brise les pointes par l'agitation. On chauffe les tubes pendant six à huit heures à 150°, et on les porte finalement à une température de 180°.

Pour doser le chlore et le brome, on retourne le tube refroidi de manière à tourner la pointe en bas, on plonge celle-ci dans un vase renfermant une solution de sulfite de soude[1] et on la casse avec précaution. Le liquide que renferme le tube est chassé dans la solution en un filet très fin, et le chlore au contact du sulfite se transforme en acide chlorhydrique. Lorsque l'équilibre de pression est établi, on chasse une certaine quantité de gaz en chauffant, la pointe étant toujours maintenue dans la solution de sulfite; puis on laisse rentrer le liquide dans le tube, on lave celui-ci, et l'on chauffe la liqueur pendant une à deux heures pour chasser tout l'acide sulfureux. On l'étend d'eau, et on la précipite par le nitrate d'argent.

L'iode des combinaisons iodées se dépose entièrement à l'état solide, et cristallise

1. On emploie 8 à 10 parties de sulfite de soude cristallisé pour 1 partie de la substance analysée

dans le tube où s'effectue l'oxydation. On ouvre ce tube à la lampe, avec précaution, et pour que les gaz qui se dégagent n'emportent pas une quantité sensible de vapeur d'iode, on a soin de placer le tube dans un mélange réfrigérant avant de l'ouvrir. Le liquide est ensuite introduit avec l'iode dans le vase où se trouve une solution de sulfite de soude.

— Une modification fort commode de ce procédé consiste à chauffer la substance avec de l'acide azotique de densité 1,4 (à 4 équivalents d'eau), en présence du nitrate d'argent, dans un tube scellé, vers 180°. On introduit d'abord l'acide dans le tube avec un cristal de nitrate d'argent, puis un poids convenable de la substance contenue dans un petit tube léger qui puisse surnager sur l'acide. On ferme ensuite le tube à la lampe, on l'agite et on le chauffe plusieurs heures. Le tube, dans lequel existe en général une pression considérable, est ouvert à la lampe avec précaution. Il ne reste plus qu'à laver le chlorure, bromure, iodure d'argent après l'avoir porté à l'ébullition, et à le peser comme dans un dosage ordinaire. Quelquefois le nitrate d'argent et le chlorure, bromure et iodure forment une combinaison cristallisée, mais cette combinaison est rapidement décomposée par l'ébullition avec l'eau. Ce procédé est d'un usage fort commode, mais n'est pas toujours applicable.

Il est bon, dans certains cas, d'ajouter du bichromate de potasse à l'acide azotique; le chromate d'argent produit peut être détruit facilement en traitant le contenu du tube par l'alcool. Cette addition de bichromate est surtout utile pour les dérivés de la benzine et pour les corps peu hydrogénés.

7. *Dosage du soufre.* — Si la substance est solide et peu volatile, on peut la mélanger avec un grand excès d'un mélange d'azotate et de carbonate de potasse sec, et faire déflagrer ce mélange par portions successives dans un creuset de platine chauffé au rouge. Le soufre passe ainsi à l'état de sulfate de potasse. On dissout le résidu dans l'eau, on acidule la solution avec de l'acide azotique et l'on y dose l'acide sulfurique à l'état de sulfate de baryte.

Si le corps est volatil, on peut en décomposer la vapeur par du carbonate de potasse pur, chauffé au rouge dans un tube. On termine l'opération en faisant passer un courant d'oxygène destiné à transformer tout le soufre à l'état de sulfate de potasse. On dissout le tout, et on dose l'acide sulfurique à l'état de sulfate de baryte.

M. Carius produit la transformation du soufre en acide sulfurique en chauffant la matière avec de l'acide azotique de densité 1,4 dans un tube scellé, de même que dans le dosage du chlore, en ajoutant dans certains cas du bichromate de potasse dont on peut réduire l'excès par l'alcool.

8. *Dosage du phosphore.* — Les trois méthodes précédentes peuvent être appliquées au dosage du phosphore, que l'on amène à l'état de phosphate de potasse, puis de phosphate ammoniaco-magnésien. Mais l'action de l'acide azotique sur les matières organiques phosphorées ne donne pas toujours une oxydation complète.

9. *Dosage des métaux.* — Quand il s'agit d'analyser un sel à base alcaline ou terreuse, on transforme ce sel en sulfate en le calcinant avec de l'acide sulfurique dans un creuset de platine. Du poids du sulfate obtenu on déduit la proportion de

métal contenue dans le sel à analyser. Cette calcination doit être menée avec précaution, pour éviter que l'acide sulfurique en bouillant ne détermine à l'extérieur des projections de matière. C'est dans un moufle à gaz qu'on la fait le plus facilement. Lorsqu'il s'agit de doser un sel à base alcaline, il faut remarquer que la potasse et la soude forment d'abord avec l'acide sulfurique un bisulfate qui ne se transforme en sulfate neutre qu'à une température très élevée. On a proposé, pour faciliter la transformation du bisulfate en sulfate neutre, d'ajouter dans le creuset, vers la fin de l'opération, de petites quantités de carbonate d'ammoniaque pur. Cette addition est peu efficace, parce que le carbonate d'ammoniaque s'évapore rapidement à la surface du sulfate dont il reste séparé par sa propre vapeur. En réalité, il suffit de chauffer suffisamment dans un moufle. Le résidu doit être absolument neutre au papier de tournesol.

Les sels des métaux proprement dits, tels que les sels de cuivre, de plomb, peuvent aussi être dosés à l'état de sulfates, mais il faut avoir soin de ne pas chauffer à une température trop élevée pour éviter une décomposition du sulfate. On peut du reste doser ces métaux d'après les méthodes ordinaires de dosage. Les sels de platine donneront tout leur platine à l'état métallique au moyen d'une simple calcination.

§ 3. *Détermination de la formule.*

1. Une fois qu'on a déterminé la composition centésimale d'un corps, on peut immédiatement se proposer de chercher quel est le rapport du nombre d'équivalents des divers éléments qui entrent dans sa constitution. Il suffit de diviser les proportions centésimales de chacun de ces éléments par leurs équivalents. Les quotients ainsi obtenus doivent être proportionnels aux nombres d'équivalents, du moins sensiblement, vu les causes d'erreur de l'analyse. Le quotient le plus petit étant pris pour unité, il sera facile de les ramener à des nombres entiers ou à des fractions très simples. Dans le premier cas, on aura la formule du corps, ou une formule dans laquelle les nombres d'équivalents des éléments seront des sous-multiples des nombres véritables. On arrivera au même résultat dans le second cas, en chassant les dénominateurs des fractions obtenues.

Supposons, par exemple, que l'on ait analysé de l'alcool, dont la composition centésimale est la suivante :

C.	52,17
H.	13,05
O.	34,78
	100,00

L'analyse aura donné des résultats voisins.

Les quotients de ces nombres par les équivalents du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène seront voisins des nombres suivants :

Pour le carbone.	8,69
Pour l'hydrogène	13,05
Pour l'oxygène	4,35

Si l'on ramène le dernier quotient à l'unité, les trois nombres deviendront :

2, 3, 1; on aura ainsi la formule C^2H^3O. Supposons encore que l'on ait analysé de l'acide benzoïque. La composition centésimale est la suivante :

C.	68,85
H.	4,92
O.	26,23
	100,00

L'analyse aura dû encore donner des résultats voisins de ces nombres. Les quotients de ces nombres par les équivalents du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène sont :

Pour le carbone.	11,47
Pour l'hydrogène.	4,92
Pour l'oxygène.	3,23

Si l'on ramène le dernier quotient à l'unité, les trois nombres deviendront : 3,5 ; 1,5; 1 ou 7/2, 3/2, 1 et on aura ainsi la formule $C^7H^3O^2$.

Ces formules C^2H^3O pour l'alcool, $C^7H^3O^2$ pour l'acide benzoïque, ne sont pas celles qui correspondent à l'équivalent de l'alcool et de l'acide benzoïque ; pour déterminer ces dernières, il est nécessaire de chercher l'équivalent de ces corps par une des méthodes que nous décrirons plus loin. On trouve que l'équivalent de l'alcool est 46, celui de l'acide benzoïque 122. On voit donc qu'il faut doubler les formules précédentes pour avoir les formules réelles représentant l'alcool et l'acide benzoïque ; on aura ainsi $C^4H^6O^2$ pour le premier, $C^{14}H^6O^4$ pour le second.

Il n'est pas toujours possible de déterminer l'équivalent d'un composé organique. Dans ce cas l'analyse élémentaire permettra d'établir encore une formule comme dans le cas précédent, et l'on saura seulement que la formule réelle sera multiple de celle-ci.

Remarquons que dans le cas où l'on connaît l'équivalent d'un corps, le calcul de la formule peut se faire d'une autre manière. Considérons le cas de l'alcool dont l'équivalent est 46. La composition élémentaire rapportée non plus à 100 parties, mais à 46 parties, est la suivante :

C.	$24 = 6 \times 4$
H.	$6 = 6$
O.	$16 = 8 \times 2$
	46

L'analyse donnera des résultats voisins de ces nombres. On verra immédiatement que l'alcool renferme 4 équivalents d'alcool, 6 d'hydrogène, 2 d'oxygène, et que sa formule est $C^4H^6O^2$.

2. Il ne nous reste plus qu'à montrer comment on peut déterminer l'équivalent d'un composé organique. Cette détermination se fait, comme en chimie minérale, en engageant le composé dans une combinaison avec un corps d'équivalent connu.

1° Dans le cas d'un acide, on formera un sel de cet acide, et par un dosage du métal contenu dans ce sel, on déterminera facilement quel est le poids d'acide qui correspond à un équivalent du métal. Il est avantageux, pour diminuer autant que

possible l'erreur relative, de former le sel d'un métal à équivalent élevé. On doit choisir, d'autre part, un sel que l'on puisse obtenir dans un état de pureté absolu; les sels déliquescents devront être écartés autant que possible. Dans le cas de sels contenant de l'eau de cristallisation, il faudra déterminer cette eau de cristallisation et en tenir compte, ou ne doser le métal qu'après l'avoir complètement déshydraté à l'étuve; si l'on part du sel hydraté, il faudra s'assurer qu'il n'est pas partiellement effleuri.

Soit par exemple l'acide benzoïque. On pourra doser l'argent contenu dans un poids déterminé de benzoate d'argent, sel anhydre, en le calcinant à l'air dans un creuset de porcelaine; après la combustion complète du charbon résultant de la calcination, sous l'influence d'une température élevée maintenue pendant un temps suffisant, on aura un résidu d'argent métallique. Après refroidissement, on pèse ce résidu d'argent. On trouve ainsi que 100 parties de benzoate d'argent renferment 47,16 d'argent. L'équivalent du benzoate d'argent, c'est-à-dire le poids de benzoate d'argent qui contient un équivalent d'argent, soit 108 d'argent, sera donné par la proportion :

$$\frac{x}{108} = \frac{100}{47,16}$$

d'où $x = 229$.

Or le benzoate d'argent peut être considéré comme résultant de la substitution d'un équivalent d'argent à un équivalent d'hydrogène dans l'acide benzoïque. On aura donc l'équivalent de l'acide benzoïque en retranchant l'équivalent de l'argent, 108 de celui du benzoate d'argent, 229, et ajoutant à la différence l'équivalent de l'hydrogène 1. On trouvera ainsi 122.

On pourrait encore doser le baryum dans le benzoate de baryte à l'état de sulfate de baryte.

L'acide benzoïque est un acide monobasique. Il ne donne qu'un seul sel avec l'oxyde d'argent. Mais on peut avoir affaire à un acide bibasique, tel que l'acide tartrique, ou tribasique, tel que l'acide citrique. L'acide tartrique, par exemple, peut former avec la potasse deux sels, un sel acide et un sel neutre, résultant de la substitution d'un ou deux équivalents de potassium à un ou deux équivalents d'hydrogène. Le dosage du potassium dans le premier sel donnera exactement, par un calcul analogue au précédent, l'équivalent de l'acide tartrique. Mais le calcul devra être différent dans le cas du sel neutre. L'équivalent de l'acide tartrique sera le poids de cet acide qui sature une quantité de potasse renfermant 2 équivalents de potassium.

Le tartrate acide (crème de tartre) contient 20,74 pour 100 de potassium; son équivalent sera le poids qui contient 1 équivalent de potassium, soit 39. Il sera donné par la proportion :

$$\frac{x}{39} = \frac{100}{20,74},$$

d'où l'on tirera $x = 188$.

On aura l'équivalent de l'acide tartrique en retranchant 39 et ajoutant 1, soit 150.

Le tartrate neutre contient 34,51 pour 100 de potassium. Si l'on faisait le calcul

comme précédemment dans le cas d'un sel monobasique ou du sel acide d'un acide bibasique, on aurait la proportion

$$\frac{x}{39}=\frac{100}{34{,}51},$$

d'où l'on tirerait $x=113$; l'équivalent de l'acide tartrique serait donc :

$$113-39+1=75,$$

c'est-à-dire la moitié du nombre obtenu précédemment. Si au contraire l'on considère que ce sel contient 2 équivalents de potassium substitués à 2 équivalents d'hydrogène dans 1 équivalent d'acide tartrique, on posera l'équation suivante :

$$\frac{x}{2\times 39}=\frac{100}{34{,}51},$$

ce qui donnera $x=226$ pour l'équivalent du tartrate neutre. L'équivalent de l'acide tartrique sera donc égal à 226 diminué de 2 fois l'équivalent du potassium, plus 2 équivalents d'hydrogène, soit 150, ainsi qu'on le déduit de la formule du tartrate acide.

Avec un acide tribasique, comme l'acide citrique, on pourra substituer 1, 2 ou 3 équivalents de potassium à autant d'équivalents d'hydrogène. Il faudra en tenir compte de même pour le calcul de l'équivalent.

On conçoit cependant que quelques cas douteux puissent se présenter, quand il s'agit d'un acide dont on ne connaît pas la nature et la fonction ; d'autant plus qu'un grand nombre d'acides monobasiques peuvent former des sels contenant un excès d'acide. Si l'on déterminait l'équivalent d'un acide sur un sel de ce genre pris pour le sel neutre, on aurait un nombre trop élevé. Mais ce sont là des difficultés qu'il est facile de lever par l'étude de l'ensemble des réactions et des transformations que peuvent subir les acides que l'on étudie.

2° Si l'on se propose de déterminer l'équivalent d'un alcali organique, on peut rechercher quel est le poids de cet alcali qui s'unit avec un équivalent d'un acide connu, par exemple avec 36,5 d'acide chlorhydrique. Mais le procédé serait d'un usage peu commode.

Dans la pratique, on met à profit la propriété des chlorhydrates des alcalis organiques, de former avec le chlorure de platine $PtCl^2$ des combinaisons doubles solubles et cristallisables, ou insolubles, et analogues avec celles que forme l'ammoniaque, $AzH^3HCl,PtCl^2$. Un équivalent d'un chlorhydrate d'une base se combine ainsi avec un équivalent de chlorure de platine. Par la calcination on obtient dans le résidu le platine à l'état métallique ; 98,5 étant l'équivalent du platine, soit p le poids de platine contenu sur 100 parties du chlorure double, l'équivalent de ce chlorure double sera donné par l'équation :

$$\frac{x}{98{,}5}=\frac{100}{p};$$

l'équivalent de la base s'obtiendra en retranchant du nombre x ainsi déterminé la somme des équivalents de l'acide chlorhydrique et du chlorure de platine, soit : $36{,}5+169{,}5=206$.

3° On obtiendra de même l'équivalent des corps de fonctions chimiques diverses. L'équivalent d'un alcool sera le poids de cet alcool qui s'unit avec un équivalent d'acide pour former un éther. Nous verrons du reste que, tandis qu'une classe d'alcools ne peut former avec un acide qu'un seul éther, d'autres peuvent en former deux ou un plus grand nombre, et que les mêmes difficultés peuvent se présenter que dans le cas des acides. On les résoudra de même. On peut en dire autant pour la détermination de l'équivalent des carbures d'hydrogène, que l'on combinera avec un hydracide tel que l'acide chlorhydrique par simple addition ou par substitution. Ici encore on pourra obtenir plusieurs composés.

4° L'étude des transformations que peut subir un composé organique suffit souvent pour permettre d'en fixer la formule, par exemple pour un corps tel que l'aldéhyde, $C^4H^4O^2$, qui peut fixer 2 équivalents d'oxygène pour former de l'acide acétique :

$$C^4H^4O^2 + O^2 = C^4H^4O^4,$$

ou 2 équivalents d'hydrogène, avec production d'alcool :

$$C^4H^4O^2 + H^2 = C^4H^6O^2.$$

L'équivalent d'un éther, tel que l'éther acétique $C^8H^8O^4$, sera encore déterminé par ce fait que ce corps est formé par l'union de l'alcool $C^4H^6O^2$ et de l'acide acétique $C^4H^4O^4$ avec élimination d'eau :

$$C^4H^6O^2 + C^4H^4O^4 = C^8H^8O^4 + H^2O^2,$$

et qu'inversement l'éther acétique, sous l'action de l'eau, peut se dédoubler en acide acétique et alcool :

$$C^8H^8O^4 + H^2O^2 = C^4H^6O^2 + C^4H^4O^4.$$

En général, c'est l'étude des transformations que peuvent subir les composés organiques qui donnera les indications les plus importantes pour la détermination de leurs équivalents.

3. *Densités de vapeur.* — Cependant un grand nombre de chimistes ont complètement remplacé, dans la détermination des équivalents, ces notions d'ordre purement chimiques, par d'autres d'un ordre physique, et se bornent exclusivement, dans le cas des substances volatiles, à une mesure de densité de vapeur, pour fixer l'équivalent chimique de ces substances.

Établissons d'abord la relation qui existe entre les équivalents des corps et leurs densités de vapeur.

Gay-Lussac, le premier, en 1805, a fait remarquer que les équivalents des corps simples ou composés, pris à l'état gazeux, à une même température et sous une même pression, occupent des volumes égaux ou des volumes qui sont des multiples très simples les uns des autres, comme les nombres 1, 2, 4. Il en résulte que les densités de ces corps pris à l'état gazeux sont proportionnelles aux équivalents ou à des multiples très simples de ces équivalents.

C'est après la découverte de Gay-Lussac que fut formulée l'hypothèse d'Avogadro en 1811, reproduite peu de temps après, en 1814, par Ampère. Cette hypothèse,

relative à la constitution moléculaire des gaz simples et composés, fut le point de départ de la théorie atomique. Elle consiste à supposer que les gaz sont formés de particules matérielles assez espacées pour être complètement affranchies de toute action réciproque et ne plus obéir qu'à l'action répulsive de la chaleur. Ces particules sont désignées sous le nom de molécules ; les molécules sont elles-mêmes constituées par l'union d'un nombre plus ou moins considérable d'atomes différents ou semblables. Avogadro et Ampère admirent que le nombre des molécules qui constitue des volumes égaux de divers gaz est toujours le même, c'est-à-dire que les densités des corps simples et composés, pris à l'état gazeux, sont proportionnelles aux poids de leurs molécules.

De là la conception des *poids moléculaires*, c'est-à-dire des poids de volumes égaux des gaz, poids moléculaires qui sont égaux aux équivalents ou à des multiples des équivalents si on les rapporte à un volume convenable, par exemple au volume occupé par deux équivalents, soit 2 grammes, d'hydrogène.

Cette hypothèse conduit en premier lieu à doubler les équivalents des corps simples tels que l'oxygène, le soufre, etc., et à admettre en second lieu que les molécules des corps simples pris à l'état gazeux sont formés par l'union de deux atomes, c'est-à-dire que leurs poids moléculaires sont égaux au double des équivalents ainsi modifiés ou *poids atomiques*. Cette égalité cependant ne se vérifie pas pour un certain nombre de corps simples, pour le phosphore et l'arsenic, dont le poids moléculaire est égal à quatre fois le poids atomique, et pour les métaux dits diatomiques tels que le mercure dont les poids moléculaires et atomiques se confondent.

Pour les corps composés, et c'est le cas qui nous intéresse en chimie organique, le poids moléculaire et l'équivalent se confondent en général, sauf un certain nombre d'exceptions (acide sulfurique, chlorhydrate d'ammoniaque, perchlorure de phosphore, protochlorure de mercure, hydrate et alcoolate de chloral, etc.,), que les atomistes expliquent par une décomposition complète subie par ces corps sous l'action de la chaleur. Cependant si la décomposition *complète* de ces corps paraît établie dans certains cas, il n'en est pas de même pour les autres.

Quoi qu'il en soit, l'égalité du poids moléculaire et de l'équivalent étant un fait qui paraît assez général, on conçoit comment la recherche du poids moléculaire par la détermination de la densité de vapeur peut donner, lorsqu'on a affaire à un composé volatil, de grandes probabilités pour la valeur de l'équivalent de ce corps.

Voyons d'abord comment, étant donnée la densité de vapeur d'un corps, on peut calculer son poids moléculaire. Ce poids moléculaire est le poids d'un volume du corps double du volume occupé dans les mêmes conditions de température et de pression[1] par 1 équivalent = 1 gramme d'hydrogène, ou quadruple du volume occupé par 1 équivalent = 8 grammes d'oxygène[2]. En écrivant que la densité du corps et celle de l'hydrogène, densités prises par rapport à un même corps, l'air par exemple, sont entre elles comme les poids de volumes égaux des deux gaz, on

1. Ce volume est de 22 lit. 32 à la température de zéro et sous la pression $0^m,760$.
2. C'est ce que l'on exprime en disant que la formule du corps correspondant au poids moléculaire ainsi déterminé correspond à 4 volumes de vapeur.

pourra écrire, d représentant la densité, par rapport à l'air, du corps gazeux ou à l'état de vapeur, 0,0693 étant celle de l'hydrogène :

$$\frac{0,06932}{d} \frac{}{x}, =$$

équation qui donnera le poids moléculaire x, qui inversement pourrait donner la densité théorique, en fonction de l'équivalent.

On voit que l'on a : $x = d \times \frac{2}{0,0693} = d \times 28,86$; le facteur 28,86, par lequel il suffit de multiplier la densité par rapport à l'air pour obtenir le poids moléculaire, est constant pour tous ces calculs.

Soit à déterminer, par exemple, le poids moléculaire de l'alcool dont la densité de vapeur est égale à 1,6133, on aura la proportion :

$$\frac{0,0693}{1,6133} = \frac{2}{x}$$

$$x = 1,6133 \times \frac{2}{0,0693} = 46,56.$$

On trouve ainsi 46,56, nombre très voisin de l'équivalent de l'alcool, soit 46, la différence étant due aux variations éprouvées par la densité de vapeur de l'alcool aux températures voisines du point d'ébullition.

Il ne nous reste plus qu'à montrer comment on peut déterminer les densités de vapeur par rapport à l'air, c'est-à-dire le rapport des poids d'un volume de vapeur donné et du même volume d'air dans les mêmes conditions de température et de pression. Nous ne parlerons pas ici de la détermination des densités des gaz, dont une analyse eudiométrique suffit souvent pour déterminer la formule.

Le procédé le plus exact et le plus généralement employé est celui de Dumas, mais il exige d'assez grandes quantités de matière ; on peut aussi employer le procédé d'Hofmann, modification du procédé primitif de Gay-Lussac ; ou le procédé de Meyer, ces deux procédés pouvant être employés avec de petites quantités de matière :

1° *Procédé de Dumas.* — Le procédé de Dumas consiste à déterminer le poids d'un volume déterminé de vapeur saturée à une température et sous une pression connues. On se sert d'un ballon bien desséché[1] d'environ un demi-litre, dont on étire le col, et que l'on tare sur une balance de précision en ayant soin de placer du côté de la tare un ballon scellé, d'un volume sensiblement égal, destiné à jouer le rôle de ballon compensateur pour corriger l'effet des variations atmosphériques. Le poids de la tare doit être supérieur au poids du ballon ; on détermine le poids qu'il faut ajouter du côté du ballon pour rétablir l'équilibre et l'on note la pression atmosphérique H et la température de la balance t. On introduit dans ce ballon 10 à 20 centimètres cubes du liquide, en chauffant le ballon et plongeant sa pointe dans le liquide. Si le corps est solide, on en introduit un certain

1. Par exemple en le plaçant dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique et laissant entrer dans la cloche de l'air desséché.

poids dans le ballon avant de l'effiler; le poids du solide introduit doit être ajouté aux poids marqués nécessaires pour rétablir l'équilibre.

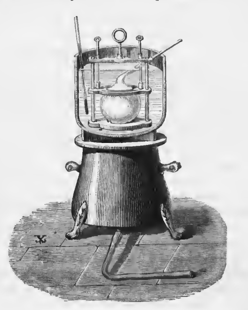


Fig. 17. Appareil de Dumas pour les densités gazeuses.

On fixe ensuite le ballon dans un support particulier (fig. 17) et l'on plonge le tout dans un bain-marie pour les corps très volatils, et plus généralement au bain d'huile. On agite l'huile chaude avec un thermomètre, de manière à avoir une température bien uniforme, jusqu'à ce que l'on ait atteint une température supérieure à la température d'ébullition du corps. Cette dernière précaution est importante, plusieurs vapeurs ne suivant pas les lois de Mariotte et de Gay-Lussac au voisinage du point d'ébullition. On doit du reste s'assurer que la vapeur satisfait à cette condition en faisant plusieurs déterminations à des températures différentes, et même en faisant varier la pression extérieure. M. Cahours a montré que les densités de certaines vapeurs, par exemple de l'acide acétique, n'atteignaient, sous la pression atmosphérique, des valeurs voisines de leur valeur théorique qu'à une température supérieure de 100° à la température d'ébullition.

Le corps entrant en ébullition, un jet de vapeur sort par la pointe effilée du ballon. Cette vapeur chasse l'air et finit par remplir tout l'espace du ballon. On peut du reste, si la substance dont on détermine la densité est assez précieuse, recueillir la vapeur condensée dans un petit tube refroidi avec de l'eau, et dans lequel on fait arriver la pointe effilée du ballon que l'on recourbe à cet effet. Une fois que tout le liquide est vaporisé, la vapeur qui remplit le ballon se dilate à mesure que la température s'élève et une partie s'en échappe.

Lorsqu'on a atteint une température suffisamment élevée, on éteint le feu, on chasse rapidement, à l'aide d'une flamme, les gouttelettes de liquide qui ont pu se condenser dans le tube étiré, et on agite vigoureusement le bain d'huile avec une

baguette de verre. Le thermomètre monte encore un instant, puis demeure un moment stationnaire avant de redescendre. A ce moment on note la température T, on étire et l'on scelle à la lampe la partie effilée du ballon, en ayant soin de conserver le morceau de verre qui se détache ainsi du ballon et que l'on devra placer avec lui sur la balance. On note la pression extérieure H'.

On retire enfin le ballon de son support, on le laisse refroidir, on l'essuie avec soin et on le porte sur la balance après refroidissement complet. On devra mettre, pour rétablir l'équilibre, un poids inférieur au poids précédent; la différence p représente la différence entre le poids d'un volume de vapeur égal au volume du ballon à la température T, sous la pression H', et le poids d'un volume d'air égal au volume du ballon à la température t sous la pression H.

Il ne reste plus qu'à déterminer la capacité du ballon. Pour cela, on porte celui-ci sur la cuve à mercure, et l'on brise l'extrémité de la pointe effilée sur le mercure. Le mercure se précipite dans le ballon et le remplit, à l'exception du volume occupé par une petite quantité de liquide résultant de la condensation de la vapeur, et une petite bulle d'air, provenant de ce que l'air n'a pas été complètement chassé. Le volume en est quelquefois négligeable; si la bulle est un peu considérable, on commence par la faire passer dans un tube gradué plein de mercure et on en mesure le volume. On vide ensuite le ballon exactement rempli de mercure dans une éprouvette graduée. Le volume du mercure ainsi déterminé représente le volume du ballon à la température de zéro, si l'éprouvette a été graduée à zéro, soit V ce volume exprimé en centimètres cubes.

D'après ces données, on calculera la densité de la manière suivante.

Le poids de la vapeur qui remplit le ballon à la température T et sous la pression H', est, en désignant par x la densité du gaz par rapport à l'air, par K le coefficient de dilatation du verre, par α le coefficient de dilatation des gaz :

$$\frac{V(1+KT)x \times 0{,}001293 \times H'}{(1+\alpha T)\,760}$$

Le poids de l'air qu'il renfermait à la température t, sous la pression H :

$$\frac{V(1+Kt) \times 0{,}001293 \times H}{(1+\alpha t)\,760}$$

la différence de ces deux poids est égale à p. On a donc :

$$p = \frac{V(1+KT)x \times 0{,}001293 \times H'}{(1+\alpha T)\,760} - \frac{V(1+Kt) \times 0{,}001293 \times H}{(1+\alpha t)\,760}$$

d'où

$$x = (1+\alpha T)\frac{p(1+\alpha t)760 + V(1+Kt) \times 0{,}001293 \times H}{V(1+KT)(1+\alpha t) \times 0{,}001293 \times H'}\ {}^{1}$$

1. p = excès de poids du ballon plein de vapeur sur celui du ballon plein d'air sec (en grammes).
V = vol. du ballon à 0° (en centimètres cubes).
H, H' = hauteur du baromètre (en millimètres et réduite à 0°) pendant la première pesée et lors de la fermeture du ballon.
t = température de la balance au moment de la première pesée.
T = température du bain ramenée aux indications d'un thermomètre à air. (Cette correction est peu importante.)

Quand il est resté de l'air dans le ballon, on en tient compte de la manière suivante : en premier lieu son poids doit être retranché de celui de la vapeur ; il faudra donc retrancher de p dans l'équation précédente l'expression :

$$\frac{u \times 0,001293 \times H''}{(1+\alpha t')760}$$

u étant le volume de la bulle d'air mesuré en centimètres cubes, t' et H'' la température et la pression auxquelles elle a été mesurée. En second lieu il faut diminuer la pression de la vapeur H' de la pression qu'avait cet air à la température T ; cette pression sera donnée par l'équation :

$$\frac{uH''}{1+\alpha t'} = \frac{(V1+KT)x}{1+\alpha T}$$

il faudra donc diminuer la pression H' de la quantité

$$x = \frac{uH''(1+\alpha T)}{V(1+KT)(1+\alpha t')}$$

Il faut remarquer que dans l'emploi du procédé Dumas il est indispensable d'opérer sur des corps très purs, et surtout ne contenant pas de corps moins volatils. En effet, les vapeurs de ces derniers resteraient dans le ballon à la fin de l'opération et la densité de vapeur trouvée pourrait être ainsi voisine de celle de la substance la moins volatile, c'est-à-dire des impuretés. Dans ce cas la méthode de Dumas pourrait donner des résultats moins exacts que les méthodes moins précises qui suivent.

Il est souvent utile de chercher les densités de vapeur à des pressions inférieures à la pression atmosphérique, soit lorsqu'on veut vérifier la constance de la densité déterminée à la pression atmosphérique, soit que l'on ait à rechercher la densité d'un corps bouillant à une température élevée, ou même ne pouvant bouillir sans décomposition sous la pression ordinaire. On opérera comme pour la distillation dans le vide (*p.* 20), en faisant communiquer l'extrémité étirée du ballon avec un grand réservoir dans lequel on fait le vide avec une trompe ; on notera la pression au moment de fermer le ballon.

2° *Procédé d'Hofmann.* — Ce procédé, qui est une modification du procédé de Gay-Lussac, consiste comme ce dernier à vaporiser à une certaine température un poids déterminé de la substance volatile ; on mesure le volume occupé par la vapeur, et la pression correspondant à ce volume. On calcule quel serait le poids d'un même volume d'air, à la même température et sous la même pression, et divisant le poids de la matière par ce dernier, on obtient la densité cherchée.

La matière est contenue dans une petite ampoule de verre très mince, fermée, pouvant se briser facilement par l'effet d'une dilatation, ou dans une petite ampoule fermée à l'émeri, pouvant s'ouvrir par la seule différence de pression. L'ampoule

α = coefficient de dilatation des gaz = 0,00367.
K = coefficient de dilatation cubique du verre = 0,000027 entre 0° et 100°, 0,000028 entre 0° et 150°, 0,000029 entre 0° et 200°, 0,000030 entre 0° et 300°.

pesée avant et après, on détermine exactement le poids de la matière, poids qui ne doit pas être trop considérable, afin qu'elle puisse se vaporiser complètement.

L'appareil consiste en un tube de verre d'environ 1 mètre de haut, gradué en millimètres et en centimètres cubes[1] (fig. 18).

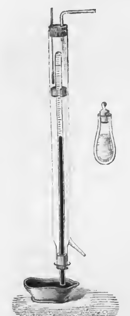


Fig. 18.
Appareil de M. Hofmann pour es densités de vapeur.

Ce tube est entouré d'un manchon de verre dans lequel on fait passer la vapeur de liquides divers tels que l'eau, l'alcool amylique, l'aniline, vapeurs que l'on condense ensuite au moyen d'un réfrigérant. Un support permet de le maintenir verticalement au-dessus d'une petite cuve à mercure.

On commence par remplir exactement le tube de mercure et par le retourner sur la cuve. Puis on fait passer l'ampoule dans le tube. Lorsque le contenu de l'ampoule est vaporisé, et que le niveau du mercure ne change pas, on note la température du manchon T, le volume V occupé par la vapeur et la hauteur h du mercure dans le tube au-dessus du niveau extérieur dans la cuve. Enfin on observe la pression extérieure H.

La hauteur h doit être ramenée à zéro; si elle était tout entière à la température de T degrés, cette hauteur réduite serait égale à

$$h\frac{5550}{5550+T}$$

Mais une partie se trouve à l'extérieur du manchon, et en réalité il existe une assez grande incertitude sur la température de cette partie. On pourra admettre avec une approximation suffisante que la portion située dans l'intérieur du manchon se trouve à la température T, et la partie extérieure à la température ordinaire, soit h_0 la hauteur réduite.

A l'aide de ces données on calculera facilement la densité cherchée. Le poids de la vapeur contenue dans le tube est égal à p. Le poids d'un égal volume d'air dans les mêmes conditions de température et de pression sera :

$$\frac{V(1+KT)\,0{,}001293(H-h_0)}{(1+\alpha T)\,760}$$

α et K étant les coefficients de dilatation des gaz et du verre comme dans le procédé précédent. On aura par conséquent, pour la densité cherchée :

$$\frac{p(1+\alpha T)\,760}{V(1+KT)\,0{.}001293(H-h_0)}$$

Il ne faudra pas oublier qu'à des températures relativement peu élevées la tension de vapeur du mercure est notable; c'est ainsi qu'à 182°, température d'ébullition

1. Nous négligerons la dilatation linéaire et supposerons la graduation en volumes faite à la température de zéro.

de l'aniline, elle est voisine de 11^m,5. Il faudra en tenir compte dans le calcul, et retrancher la tension de vapeur du mercure de la pression H. Les tensions de vapeur du mercure aux diverses températures ont été déterminées exactement par Regnault.

Voici quelques-uns des nombres qu'il a obtenus :

Températures.	Tensions. millimètres.
50°.	0,1120
60°.	0,1643
70°.	0,2410
80°.	0,3528
90°.	0,5142
100°.	0,7455
120°.	1,534
150°.	4,266
180°.	11,00
200°.	19,90
250°.	75,75
300°.	242,10

De même que le procédé de Gay-Lussac, le procédé d'Hofmann permet de faire avec une même quantité de matière, quantité fort peu considérable, plusieurs déterminations de densité à des températures différentes ; elle a aussi l'avantage, dans le cas où le corps peut contenir quelques impuretés, de donner la densité de vapeur moyenne du mélange, au lieu de donner une densité de vapeur plus voisine des substances les moins volatiles qui peuvent être contenues comme impuretés.

De plus, grâce à la hauteur du tube, on peut opérer à des pressions assez faibles, ce qui permet, d'une part, de vaporiser des corps à des températures moins élevées, et de rechercher les densités de vapeurs de corps ne pouvant bouillir sans décomposition sous la pression ordinaire, et ce qui dispense en second lieu de chauffer à une température supérieure au point d'ébullition sous la pression atmosphérique. Aussi convient-il de n'opérer que sur des quantités de matière telles que le volume de la vapeur soit assez peu considérable pour que la colonne de mercure qui reste dans le tube conserve une hauteur suffisante[1].

3° *Procédé de M. V. Meyer.* — Le procédé proposé récemment par M. Victor Meyer, et dont le principe avait déjà été indiqué par Dulong, permet de déterminer les densités de vapeur d'une manière plus rapide, quoique moins exacte que les précédents. Il permet en outre d'opérer à des températures très élevées, et de vérifier les variations des densités de vapeur à ces températures. Mais nous ne décrirons ici du procédé de Meyer que ce qui peut être applicable aux composés organiques ; nous nous bornerons donc à montrer comment on peut déterminer la densité de vapeur des corps entrant en ébullition à des températures relativement peu élevées.

Le principe de la méthode est le suivant : Si dans un espace chauffé nous vapo-

1. M. Hofmann a pu obtenir la densité de vapeur de l'aniline, dans un courant de vapeur d'aniline

risons un poids donné d'une substance volatile à une température fixe, mais qu'il est inutile de déterminer, la vapeur formée chassera un certain volume d'air; supposons que ce volume d'air conserve la même température et la même pression que celles qui existent dans l'espace chauffé, il représentera le volume occupé sous cette température et sous cette pression par la vapeur. Si cet air chassé par la vapeur passe à une température et à une pression quelconques, le volume qu'il occupera, représentera, en admettant que la vapeur suive les lois de Mariotte et de Gay-Lussac, le volume de la vapeur dans les mêmes conditions. On aura la densité de vapeur cherchée en divisant le poids de matière vaporisée par le poids du volume d'air mesuré dans ces conditions de température et de pression.

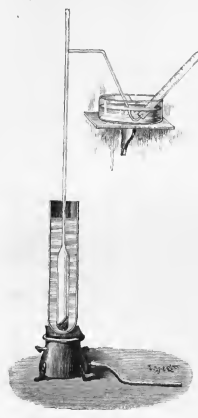


Fig. 19. Appareil de M. V. Meyer pour les densités de vapeur.

On se sert d'un tube cylindrique d'environ 100 centimètres cubes de capacité (fig. 19), qui se prolonge par un long tube plus étroit, auquel est soudé un tube de dégagement, tube capillaire qui se rend dans une petite cuve à eau. La partie inférieure du tube peut être chauffée dans un manchon de verre contenant un liquide en ébullition, ou un bain que l'on porte à une température constante. Le fond du tube contient un peu d'amiante, destinée à éviter la rupture de l'appareil quand on laisse tomber la substance volatile. Le poids de cette dernière doit être tel que le volume de sa vapeur ne dépasse pas la moitié du volume du réservoir (1 décigramme, ou moins si le poids moléculaire est peu considérable). On le renferme dans un petit tube étroit.

On commence par porter le réservoir à une température quelconque, mais qui doit rester constante. De l'air se dégage par le tube de dégagement, le dégagement cesse quand l'équilibre est atteint; après avoir attendu un temps suffisant, on fait tomber dans le réservoir le tube contenant la matière, puis on bouche aussitôt. L'introduction du bouchon fait sortir quelques bulles d'air qu'on ne recueille pas[1]. On adapte aussitôt au tube de dégagement un tube gradué dans lequel on recueille l'air déplacé par la matière vaporisée. Une fois le dégagement d'air terminé, on enlève le tube gradué, on le plonge dans de l'eau à une température t, que l'on

1. M. Friedel se sert d'un bouchon formé par un tube de caoutchouc adapté à l'extrémité d'une baguette avec lequel on coiffe le tube non élargi.

On pourrait encore se servir d'un bouchon à l'émeri graissé, mesurer le volume d'air qu'il dégage par son introduction, et le retrancher du volume total d'air dégagé.

détermine ; soit p le poids de la substance, H la pression barométrique, h la tension de la vapeur d'eau à t^0 [1], V le volume d'air dégagé, en centimètres cubes, la densité cherchée sera :

$$\frac{p(1+\alpha t)760}{V \times 0,001293(H-h)}$$

4. *Nombres pairs.* — Nous venons de voir comment la détermination de la composition centésimale et de l'équivalent des composés organiques permet d'établir la formule des composés organiques et comment la recherche des densités de vapeur donne des indications précieuses pour la détermination de l'équivalent.

On peut encore se servir des observations suivantes, qui peuvent donner des indications sur la probabilité d'une formule.

1° Dans tous les composés organiques, le nombre des équivalents de carbone est pair ; on pourrait faire la même remarque en chimie minérale, pour l'acide carbonique et l'oxyde de carbone, et doubler sans inconvénient l'équivalent du carbone.

2° Le nombre des équivalents d'hydrogène est toujours pair dans tous les carbures d'hydrogène connus.

3° Dans tous les composés organiques, le nombre des équivalents d'oxygène est pair. Il en est de même pour le soufre dans les produits organiques sulfurés, exemples : le mercaptan, $C^4H^6S^2$; l'acide thiacétique, $C^4H^4S^2O^2$.

4° Dans les composés organiques renfermant du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène, le nombre des équivalents de chacun de ces trois éléments est pair, exemples : l'alcool, $C^4H^6O^2$; l'acide acétique, $C^4H^4O^4$; l'essence d'amandes amères, $C^{14}H^6O^2$.

5° Dans les composés contenant des éléments tels que l'azote, le chlore, le brome, l'iode, les métaux, la somme des équivalents d'hydrogène, d'azote, de chlore, etc., est toujours paire, exemples :

Formène chloré	C^2H^3Cl
Acide chloracétique	$C^4H^3ClO^4$
Acétate de soude.	$C^4H^3NaO^4$
Aniline	$C^{12}H^7Az$
Aniline chlorée	$C^{12}H^6ClAz$
Chloracétamide.	$C^4H^4ClAzO^2$.

1. Voici les tensions de vapeur de l'eau à diverses températures, d'après Regnault :

	millimètres.
0°.	4,600
5°.	6,534
10°.	9,165
15°.	12,699
20°.	17,391
25°.	23,550
30°.	31,548

§ 4. *Analyse intermédiaire.*

1. Pour terminer ce chapitre relatif à l'analyse organique, il est nécessaire d'ajouter quelques mots sur les décompositions incomplètes que l'on peut faire subir aux composés organiques, décompositions que l'on peut produire d'une manière progressive avant d'arriver aux éléments. Leur étude est fort importante en chimie, car elle donne des indications précieuses sur la constitution des composés organiques, et sur la marche que l'on doit suivre pour en reproduire la synthèse. L'analyse intermédiaire, ainsi que le montrent les deux exemples qui suivent, procède suivant deux modes distincts, selon qu'elle décompose les corps sans faire intervenir d'élément étranger, ou bien qu'elle les détruit par l'action de l'oxygène, par une série de décompositions ou par une série de combustions successives. (Berthelot, *Chimie organique*.)

2. *Échelle de décomposition.* — Considérons le principe qui forme à l'état organisé la plus grande masse des tissus végétaux, le coton, la partie ligneuse des bois, et que l'on désigne sous le nom de cellulose. La matière qui le constitue est fixe, et insoluble dans l'eau ; son équivalent, variable probablement avec les diverses espèces de celluloses, est élevé; c'est un multiple de la formule $C^{12}H^{10}H^{10}$.

Ce principe ligneux peut subir un premier dédoublement, sous l'action de l'eau, en présence d'un acide énergique tel que l'acide sulfurique. Il se transforme en un principe soluble et cristallisable non volatil, mais soluble dans l'eau, le *glucose*, dont la formule est $C^{12}H^{12}O^{12}$. Son équivalent égal à 180 est évidemment plus faible que celui du ligneux. La réaction peut être représentée par l'équation :

$$(C^{12}H^{10}O^{10})^n + nH^2O^2 = nC^{12}H^{12}O^{12}.$$

Le glucose peut être facilement dédoublé sous l'influence d'un ferment, la levure

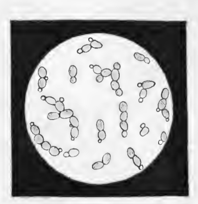


Fig. 20. Levure de bière.

de bière, végétal cellulaire, le *saccharomyces cerevisiæ* (fig. 20). Les produits de ce dédoublement sont un gaz, l'acide carbonique, C^2O^4, et un liquide volatil,

l'alcool, $C^4H^6O^2$, dont l'équivalent est 46 ; il peut être représenté par l'équation :

$$C^{12}H^{12}O^{12} = 2C^4H^6O^2 + 2C^2O^4.$$

Faisons maintenant agir sur l'alcool un corps avide d'eau, l'acide sulfurique ; l'alcool sera dédoublé à son tour en eau et en éthylène, ou gaz oléfiant, dont l'équivalent est 28, d'après l'équation :

$$C^4H^6O^2 = C^4H^4 + H^2O^2.$$

L'éthylène à son tour, soumis à l'action de la chaleur rouge, subira une décomposition plus profonde et se dédoublera en hydrogène et en un nouveau carbure, l'acétylène, C^4H^2, plus simple que le précédent :

$$C^4H^4 = C^4H^2 + H^2.$$

Enfin ce dernier, à une température extrêmement élevée, pourra se résoudre en ses éléments, le carbone et l'hydrogène :

$$C^4H^2 = C^4 + H^2.$$

On peut remarquer que les produits ainsi obtenus dans ces décompositions successives présentent une stabilité de plus en plus grande à mesure que l'équivalent devient plus petit.

3. *Échelle de combustion.* — Dans l'exemple précédent, à partir du glucose, aucun élément étranger n'est intervenu directement pour produire les décompositions successives. On peut au contraire produire des séries de décompositions par les actions successives d'un corps tel que l'oxygène.

Considérons l'alcool, $C^4H^6O^2$. Si l'on fait agir l'oxygène à une haute température, l'alcool sera brûlé complètement avec production d'eau et d'acide carbonique,

$$C^4H^6O^2 + O^2 = 2C^2O^4 + 3H^2O^2.$$

Mais si l'on fait intervenir l'oxygène à une température plus basse, il pourra agir sur l'alcool, grâce à l'intervention de conditions spéciales, et il se formera d'abord de l'aldéhyde $C^4H^4O^2$,

$$C^4H^6O^2 + O^2 = C^4H^4O^2,$$

par perte d'hydrogène, puis de l'acide acétique, $C^4H^4O^4$, par oxydation de l'aldéhyde,

$$C^4H^4O^2 + O^2 = C^4H^4O^4.$$

Cette transformation de l'alcool en aldéhyde et en acide acétique pourra se produire soit sous l'action du noir de platine, légèrement humecté avec de l'eau (fig. 21), soit sous l'influence de certains ferments, en particulier du *mycoderma aceti* (fig. 22). La même transformation peut être produite sous l'influence des corps oxydants, tels qu'un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique étendu.

L'oxydation peut être poussée plus loin. C'est ainsi que le permanganate de

potasse employé en solution alcaline pourra transformer l'acide acétique en acide oxalique $C^4H^2O^8$ d'après l'équation

$$C^4H^4O^4 + 6\,O = C^4H^2O^8 + H^2O^2.$$



Fig. 21. Oxydation de l'alcool en présence du noir de platine.

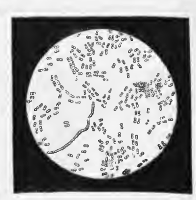


Fig. 22. Mycoderma aceti.

L'acide oxalique à son tour, chauffé au contact de la glycérine, se dédouble en acide carbonique et acide formique $C^2H^2O^4$:

$$C^4H^2O^8 = C^2H^2O^4 + C^2O^4.$$

Enfin l'acide formique pourra être décomposé en oxyde de carbone C^2O^2 et en eau :

$$C^2H^2O^4 = C^2O^2 + H^2O^2\,;$$

et l'oxyde de carbone lui-même, par l'action de deux équivalents d'oxygène, sera transformé en acide carbonique,

$$C^2O^2 + O^2 = C^2O^4.$$

On voit que tout le carbone et tout l'hydrogène de l'alcool sera ainsi finalement transformé en acide carbonique et en eau, ainsi que cela se produit immédiatement dans la combustion de l'alcool ; mais cette combustion complète de l'alcool ne sera atteinte qu'après une série de transformations progressives.

4. On pourrait multiplier indéfiniment ces exemples. Les précédents suffisent pour montrer le rôle des méthodes analytiques dans la chimie organique.

Nous citerons ici seulement une réaction importante, employée fréquemment en chimie organique, et qui consiste à hydrogéner les composés organiques au moyen de l'hydrogène naissant produit par la décomposition d'une solution saturée d'acide iodhydrique, réactif dont l'emploi a été généralisé par M. Berthelot.

On obtient ainsi, souvent après plusieurs réductions successives, la transformation de ces composés en carbures d'hydrogène, dont la nature peut donner une idée de leur constitution ; nous verrons, en effet, que les carbures d'hydrogène peuvent être considérés comme les générateurs des corps de fonctions diverses.

On effectue la réaction dans des tubes scellés (fig. 23) en verre extrêmement résistant, dont on ferme une extrémité et dont on étire l'autre, et que l'on scelle à

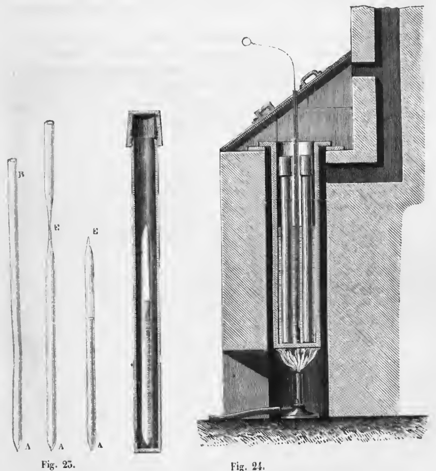


Fig. 23. Tubes scellés. Étuis pour tubes scellés.

Fig. 24. Bain d'huile de M. Berthelot.

la lampe, après y avoir introduit le liquide, en ayant soin de fondre le verre de façon que la partie effilée soit très épaisse et capillaire.

On chauffe ces tubes dans des étuis de fer, à fermeture vissée, dans un bain d'huile (fig. 24) dont la température est maintenue constante à 280°.

Après plusieurs heures on ouvre les tubes refroidis. Cette opération, qui se fait souvent dans la cuve à mercure, exige de grandes précautions, et les tubes doivent être soigneusement entourés d'un torchon, car la pression est souvent considérable dans l'intérieur des tubes.

Il est nécessaire d'employer une solution très concentrée (d'une densité égale à 2), car, ainsi que l'a montré M. Berthelot, les hydrates de l'acide iodhydrique sont formés avec un dégagement de chaleur d'autant plus considérable qu'ils contiennent plus d'eau; les solutions de ce gaz ne peuvent donc agir à la façon de l'acide iodhy-

drique gazeux, corps formé avec une légère absorption de chaleur, que s'ils contiennent assez peu d'eau pour qu'on puisse y considérer que l'acide anhydre ou du moins ses premiers hydrates y existent dans un état de dissociation plus ou moins avancé.

Pour la même raison, il est indispensable d'employer un très grand excès de réactif (de 20 à 80 fois le poids de la substance à hydrogéner), les solutions s'appauvrissant par suite de la décomposition de l'acide iodhydrique. On a proposé de régénérer cet acide par l'addition de phosphore rouge qui donne de l'acide iodhydrique au contact de l'iode et de l'eau. M. Berthelot a montré par des considérations thermiques que cette addition est désavantageuse.

CHAPITRE III

SYNTHÈSE ORGANIQUE

1. *Définition.* — La synthèse est une opération inverse de l'analyse. Tandis que l'analyse a pour effet de décomposer un corps en ses éléments, la synthèse reproduit ce corps composé par l'union de ces éléments. Cette union peut être effectuée d'une manière directe ou par des méthodes indirectes.

La synthèse joue un rôle dans le plus grand nombre des réactions chimiques, et elle a été employée en réalité, bien que d'une manière souvent inconsciente, dès l'origine de la science, par les alchimistes.

La chimie organique n'est autre chose que la chimie des composés du carbone; il est donc naturel de chercher à y appliquer les mêmes méthodes que dans la chimie générale. Cependant l'introduction des méthodes synthétiques dans la chimie organique est toute récente en raison des difficultés plus grandes qu'elle y présente. On en avait même pendant longtemps, ainsi que nous l'avons dit plus haut, contesté la possibilité, d'après cette opinion longtemps accréditée que les composés organiques dont le plus grand nombre de ceux connus autrefois étaient produits par des êtres organisés, soit végétaux, soit animaux, étaient formés par l'intervention de la force vitale opposée aux forces physico-chimiques.

Buffon disait : « Il existe une matière organique animée, universellement répandue dans toutes les substances animales ou végétales, qui sert également à leur nutrition, à leur développement et à leur reproduction. »

Il y a quarante ans, Berzélius écrivait encore : « Dans la nature vivante, les éléments paraissent obéir à des lois tout autres que dans la nature inorganique ; les produits qui résultent de l'action réciproque de ces éléments diffèrent donc de ceux que nous présente la nature inorganique ; si l'on parvenait à trouver la cause de cette différence, on aurait la clef de la théorie de la chimie organique ; mais cette théorie est tellement cachée que nous n'avons aucun espoir de la découvrir, du moins quant à présent. »

Ainsi qu'on le voit, Berzélius, sans nier complètement la possibilité de reproduire synthétiquement les composés organiques, admettait cependant que ces derniers différaient essentiellement des composés minéraux.

La synthèse de l'urée, principe cristallisable contenu dans l'urine humaine ainsi que dans le sang et la plupart des liquides de l'économie, avait été cependant réalisée dès 1827 par Wöhler, par l'union de l'acide cyanique et de l'ammoniaque. Le cyanate d'ammoniaque ainsi formé, isomérique avec l'urée, se trans-

forme en urée sous l'action de la chaleur, ou même spontanément à la température ordinaire :

$$C^2AzHO^2 + AzH^3 = C^2AzHO^2,AzH^3 = C^2H^4Az^2O^2.$$

Mais cette formation, réalisée par un procédé spécial et qui n'était applicable à aucun autre corps, fut regardée comme un fait exceptionnel, incapable de servir de base à des méthodes générales.

En 1846, Gerhardt écrivait : « Le chimiste fait tout l'opposé de la nature vivante. Il brûle, détruit, opère par analyse ; la force vitale seule opère par synthèse, elle reconstruit l'édifice abattu par les forces chimiques. »

Aujourd'hui, cependant, la synthèse d'une multitude de composés naturels, et des plus complexes, est un fait accompli ; les méthodes générales ont été découvertes, et l'on peut dire que la chimie organique est réellement fondée sur les mêmes notions que la chimie minérale.

C'est à M. Berthelot que revient la gloire d'avoir renversé d'une manière définitive les barrières que les idées *à priori* avaient établies entre la chimie minérale et la chimie organique, et démontré par des expériences décisives l'identité des lois et des méthodes qui caractérisent les deux branches de la chimie.

Le nombre des synthèses aujourd'hui effectuées est immense ; elles comprennent les principaux carbures d'hydrogène : acétylène, gaz oléfiant, gaz des marais, benzine, naphtaline, etc. ; les alcools fondamentaux : alcool ordinaire, alcool méthylique, glycol, glycérine ; les éthers et les corps gras qui en dérivent ; les aldéhydes, tels que l'essence d'amandes amères, l'essence de cannelle, le camphre, etc. Les acides formique, acétique, butyrique, oxalique, malique, tartrique, citrique, dont l'importance est si grande dans les végétaux et les animaux ; les matières azotées, neutres ou alcalines les plus diverses ; les matières colorantes, tant naturelles (alizarine, indigo) qu'artificielles (produits du goudron de houille). La science et l'industrie doivent à la synthèse leurs plus brillantes découvertes.

Une remarque importante est à faire ici : la synthèse organique a pour but de reproduire les matières constitutives des êtres vivants ; mais elle ne peut prétendre à la production d'êtres organisés, par exemple à l'état de cellules ou de fibres.

Donnons une idée générale de la marche suivie dans la reconstitution des substances organiques, si variées par les proportions et l'arrangement de leurs éléments, bien que ces derniers soient seulement au nombre de quatre.

Il s'agit de construire de toutes pièces les composés naturels, en partant de leurs éléments, de trouver des méthodes générales qui permettent de passer d'une synthèse à une autre, en partant des corps les plus simples pour arriver aux corps les plus compliqués. C'est vers l'accomplissement de cette œuvre que tendent la plupart des recherches faites journellement en chimie organique.

2. Les éléments essentiels qui constituent les composés organiques sont le carbone, l'hydrogène, l'oxygène et l'azote. Il s'agit d'abord de former les composés les plus simples, ceux qui ne contiennent que les deux premiers éléments, c'est-à-dire les carbures d'hydrogène. Nous allons voir d'abord comment on peut les produire, puis comment on peut passer de la synthèse des combinaisons binaires du carbone et de l'hydrogène à celle des combinaisons ternaires et quaternaires, pouvant contenir les quatre éléments.

3. L'union du carbone avec l'hydrogène peut être produite directement.

Cette union directe du carbone avec l'hydrogène, regardée pendant longtemps comme impossible, s'accomplit en effet sous l'influence de l'arc électrique (fig. 25) :

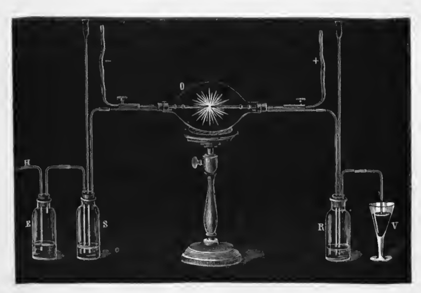


Fig. 25. Synthèse de l'acétylène.

des charbons étant portés à l'incandescence par un courant électrique dans une atmosphère d'hydrogène, le carbone et l'hydrogène s'unissent; l'*acétylène*, C^4H^2, résulte de cette union :

$$C^4 + H^2 = C^4H^2.$$

Pour manifester la formation de ce corps, il suffit de faire passer les gaz qui se dégagent dans une solution ammoniacale de protochlorure de cuivre, qui forme avec l'acétylène une combinaison, l'acétylure de cuivre, précipité rouge caractéristique. L'acétylène ainsi formé résulte de l'union du carbone et de l'hydrogène à équivalents égaux (pour C = 12), c'est-à-dire suivant les rapports les plus simples.

Cette mémorable synthèse, exécutée par M. Berthelot en 1862, permet de reproduire synthétiquement les autres carbures d'hydrogène, et les autres composés organiques.

4. *Synthèse des carbures.* — La synthèse totale de l'acétylène conduit en effet à celle des carbures. C'est ainsi que l'hydrogène peut réagir sur l'acétylène et former plusieurs carbures d'hydrogène ; le premier est l'*éthylène* C^4H^4, formé à volumes égaux avec condensation de moitié :

$$\begin{array}{ccc} C^4H^2 + & H^2 = & C^4H^4 \\ 4\text{ v.} & 4\text{ v.} & 4\text{ v.} \end{array}$$

La formation de l'éthylène peut être produite, soit par l'action directe de l'hydro-

gène libre et de l'acétylène libre au rouge sombre, soit par l'action de l'hydrogène naissant.

— Le second est l'*hydrure d'éthylène* C^4H^6, formé par 2 volumes d'hydrogène et 1 volume d'acétylène, avec condensation des deux tiers :

$$\begin{array}{ccc} C^4H^2 + & 2H^2 = & C^4H^6 \\ 4 \text{ v.} & 8 \text{ v.} & 4 \text{ v.} \end{array}$$

On peut l'obtenir en chauffant au rouge sombre l'hydrogène libre avec l'éthylène libre dans une cloche courbe, ou par l'action de l'hydrogène naissant obtenu en chauffant une solution concentrée d'acide iodhydrique en tube scellé à 280°, sur l'acétylène ou plutôt sur le biodhydrate d'acétylène $C^4H^2,2HI$:

$$C^4H^2,2HI + 2HI = C^4H^6 + 2I^2,$$

ou sur le bromure d'éthylène $C^4H^4Br^2$, corps formé par l'union directe du brome et de l'éthylène.

— Le troisième est le formène, formé par 3 volumes d'hydrogène et 1 volume d'acétylène avec condensation de moitié,

$$\begin{array}{ccc} C^2H^2 + & 3H^2 = & 2C^2H^4 \\ 4 \text{ v.} & 12 \text{ v.} & 8 \text{ v.} \end{array}$$

On peut l'obtenir en faisant agir au rouge l'hydrogène libre, en excès, sur l'acétylène.

— La synthèse de ces deux carbures, éthylène et formène, peut être faite aussi non pas en partant de l'hydrogène et du carbone libres, mais en combinant au préalable ces derniers avec l'oxygène et le soufre.

— C'est ainsi que le formène peut être formé au moyen du sulfure de carbone et de l'hydrogène sulfuré en leur enlevant simultanément le soufre qu'ils renferment; le carbone et l'hydrogène ainsi mis en liberté s'unissent en formant du formène. On y parvient en faisant agir les deux composés sur le cuivre à la température du rouge sombre :

$$C^2S^4 + 2H^2S^2 + 8Cu^2 = C^2H^4 + 8Cu^2S.$$

On peut aussi réduire le sulfure de carbone par le gaz iodhydrique au rouge :

$$C^2S^4 + 4HI = C^2H^4 + 4I + S^4.$$

On peut encore faire la synthèse du formène en partant de l'oxyde de carbone C^2O^2 et de l'eau :

$$C^2O^2 + 2H^2O^2 - 3O^2 = C^2H^4.$$

L'oxyde de carbone chauffé avec de la potasse ou de la baryte donne du formiate de potasse ou de baryte :

$$C^2O^2 + BaOHO = C^2HBaO^4.$$

Cette opération, qui constitue la synthèse de l'acide formique, se fait dans un ballon scellé plein d'oxyde de carbone, et contenant une dissolution de baryte, que l'on chauffe une centaine d'heures à 100°; l'oxyde de carbone est complètement

absorbé, ainsi qu'on peut le constater en cassant la pointe du ballon sous l'eau (fig. 26).

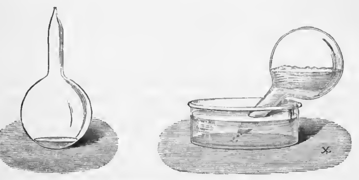


Fig. 26. Synthèse de l'acide formique.

Le formiate de baryte ainsi produit, soumis à l'action de la chaleur, se décompose. L'oxygène se porte sur une partie du carbone et forme du carbonate de baryte et de l'acide carbonique ; l'hydrogène se porte sur une autre partie avec production de formène :

$$4C^2HBaO^4 = C^2O^4 + 2(C^2O^4, 2BaO) + C^2H^4.$$



Fig. 27. Synthèse de la benzine.

— L'action de la chaleur rouge sur le formène produit l'éthylène, par suite d'une condensation accompagnée d'une perte d'hydrogène :

$$2C^2H^4 = C^4H^4 + 2H^2.$$

L'éthylène se produit aussi dans une certaine proportion dans les formations synthétiques du formène que nous venons d'indiquer.

— L'acétylène enfin, ainsi que l'a montré M. Berthelot, peut se condenser par l'action de la chaleur, et se transformer en benzine, dont la densité de vapeur est trois fois aussi grande :

$$3C^4H^2 = C^{12}H^6.$$

Il suffit de chauffer l'acétylène au rouge sombre pendant une demi-heure dans une clochecourbe (fig. 27). Le gaz se transforme peu à peu en un liquide qu'il est facile d'identifier avec la benzine par sa transformation en nitrobenzine et en aniline.

— Nous voyons comment la synthèse de l'acétylène conduit à celle des carbures fondamentaux tels que l'éthylène, son hydrure, le formène et la benzine.

Ces premiers carbures, combinés entre eux, reproduisent tous les autres carbures. On verra dans l'étude des carbures d'hydrogène comment l'action de la chaleur seule sur un carbure d'hydrogène déterminé peut donner naissance à une infinité de carbures dont les proportions sont réglées par des équilibres variables avec la température.

5. *Synthèse des alcools.* — La synthèse des carbures d'hydrogène étant réalisée, il est facile de les changer en composés ternaires, formés de carbone, d'hydrogène et d'oxygène. Tels sont les alcools formés par l'union des éléments de l'eau avec les carbures, ou par la substitution des éléments de l'eau à l'hydrogène dans ces mêmes carbures, réactions qui ont conduit d'abord M. Berthelot à la synthèse de l'alcool ordinaire et à celle de l'alcool méthylique, et cela à l'aide de méthodes générales applicables à la synthèse des autres alcools.

— La synthèse de l'alcool ordinaire, $C^4H^6O^2$, par exemple, faite en 1854 par M. Berthelot, peut être effectuée par l'union indirecte de l'éthylène avec l'eau.

On peut unir l'éthylène avec l'acide sulfurique, en agitant dans un flacon, pendant trois quarts d'heure, l'éthylène avec de l'acide sulfurique et du mercure dont le rôle est purement mécanique (fig. 28).

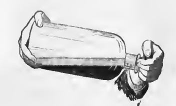


Fig. 28. Synthèse de l'alcool.

Il se forme ainsi de l'acide éthylsulfurique,

$$C^4H^4 + S^2O^6.H^2O^2 = C^4H^4(S^2O^6.H^2O^2).$$

Il suffit d'étendre de 8 à 10 volumes d'eau la solution d'éthylène dans l'acide sulfurique, et de distiller lentement pour obtenir à la distillation de l'alcool, l'acide

sulfurique étant mis en liberté, et remplacé par les éléments de l'eau avec formation d'alcoo :

$$C^4H^4(S^2O^6.H^2O^2) + H^2O^2 = C^4H^4(H^2O^2) + S^2O^6.H^2O^2.$$

— La synthèse de l'alcool méthylique $C^2H^4O^2$, réalisée en 1857 par M. Berthelot, peut être effectuée par la substitution de 4 volumes de vapeur d'eau, soit H^2O^2, à 4 volumes d'hydrogène, soit H^2, dans le formène :

$$C^2H^4 - H^2 + H^2O^2 = C^2H^4O^2.$$

Cette substitution se fait encore d'une manière indirecte. On commence par former un composé chloré C^2H^3Cl, qui est le formène monochloré ou éther méthylchlorhydrique, composé que l'on peut considérer comme résultant de la substitution de HCl à H^2 dans le formène :

$$C^2H^4 - H^2 + HCl = C^2H^3Cl.$$

Il suffit, pour reproduire l'alcool méthylique, de substituer dans ce corps les éléments de l'eau à ceux de l'acide chlorhydrique :

$$C^2H^3Cl - HCl + H^2O^2 = C^2H^4O^2.$$

Pour opérer cette substitution, il suffit de chauffer à 100° avec la potasse aqueuse l'éther méthylchlorhydrique dans un ballon scellé :

$$C^2H^3Cl + KOHO = C^2H^4O^2 + KCl.$$

On peut aussi employer un autre procédé moins direct, mais d'une application plus générale que le précédent. On peut transformer l'éther méthylchlorhydrique en un éther de l'acide acétique, l'éther méthylacétique. Il suffit de le chauffer avec de l'acétate de potasse sec à 200° :

$$C^2H^2(HCl) + C^4H^3KO^4 = C^2H^2(C^4H^4O^4) + KCl.$$

Puis on décompose cet éther à 100° par une solution de potasse, ce qui donne l'alcool méthylique :

$$C^2H^2(C^4H^4O^4) + KOHO = C^2H^4O^2 + C^4H^3KO^4.$$

Cette substitution et l'emploi d'un composé chloré comme intermédiaire représentent une méthode générale, applicable à tous les carbures de la série du formène. Dans la pratique, on emploie souvent un composé iodé au lieu d'un composé chloré, c'est-à-dire un éther iodhydrique, au lieu d'un éther chlorhydrique, et on transforme cet éther en éther acétique au moyen de l'acétate d'argent au lieu d'acétate de potasse,

$$C^2H^3I + C^4H^3AgO^4 = C^2H^2(C^4H^4O^4) + AgI,$$

ce qui permet d'effectuer la réaction à une température moins élevée.

Il est à remarquer qu'à l'exception de l'alcool méthylique et de l'alcool ordinaire, ces deux réactions générales, substitution de l'eau à l'hydrogène d'un carbure ou addition des éléments de l'eau à un carbure incomplet, ne donnent pas des produits identiques et que les alcools d'addition ou de substitution sont isomériques. Nous reviendrons plus loin sur ce fait.

On verra plus loin le détail de ces synthèses. Nous nous bornons ici, dans ces exemples de synthèses, à montrer le principe des méthodes générales dont on se sert en chimie organique.

Les corps sucrés, qui sont des alcools polyatomiques, n'ont pas encore pu être reproduits synthétiquement.

6. *Synthèse des aldéhydes.* — Les carbures, par oxydation directe ou médiate, fournissent également les aldéhydes : c'est ainsi que l'éthylène peut être oxydé directement par l'acide chromique à 120°, avec formation d'aldéhyde ordinaire $C^4H^4O^2$,

$$C^4H^4 + O^2 = C^4H^4O^2.$$

On obtiendra l'aldéhyde ordinaire plus facilement en oxydant par un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse l'alcool, qui peut lui-même être obtenu synthétiquement en partant de l'éthylène. C'est le procédé ordinaire de préparation de l'aldéhyde, procédé indiqué par Staedeler.

— Citons encore la synthèse de l'aldéhyde benzylique (essence d'amandes amères) par l'oxydation du toluène, $C^{14}H^8$, ou plutôt du toluène chloré, $C^{14}H^7Cl$,

$$C^{14}H^7Cl + O^2 = C^{14}H^6O^2 + HCl,$$

réaction que MM. Lauth et Grimaux ont rendue industrielle, et qui sert aujourd'hui à fabriquer sur une grande échelle l'essence d'amandes amères, qui sert à la préparation de l'acide benzoïque du commerce et des couleurs d'aniline, et que l'on réalise en traitant le toluène monochloré, $C^{14}H^7Cl$, par l'acide azotique dilué ou mieux par l'azotate de plomb.

La synthèse du toluène lui-même peut être faite par l'union de la benzine et du formène naissants :

$$C^{12}H^6 + C^2H^4 = C^{14}H^8 + H^2,$$

en traitant par le sodium un mélange de formène iodé C^2H^3I et de benzine bromée $C^{12}H^5Br$ (Fittig et Tollens) :

$$C^{12}H^5Br + C^2H^3I + Na^2 = C^{14}H^8 + NaI + NaBr.$$

7. *Synthèse des acides.* — L'oxydation plus profonde des carbures et celle des alcools ou des aldéhydes, engendrent à leur tour les acides. L'acide acétique, $C^4H^4O^4$, et l'acide oxalique, $C^4H^2O^8$, par exemple, peuvent être formés directement par l'oxydation de l'acétylène.

L'acétylène, en effet, s'unit dès la température ordinaire, à l'oxygène de l'air, lorsqu'on le met en présence d'une solution alcaline :

$$C^4H^2 + O^2 + H^2O^2 = C^4H^4O^4 ;$$

l'acide acétique produit reste combiné à l'alcali à l'état d'acétate.

L'action d'une solution de permanganate de potasse produit une oxydation plus énergique et donne naissance à l'acide oxalique, $C^4H^2O^8$:

$$C^4H^2 + O^8 = C^4H^2O^8.$$

Il suffit de faire tomber goutte à goutte, dans un flacon contenant de l'acétylène,

une solution de permanganate de potasse à laquelle on a ajouté de la potasse caustique (fig. 29). On agite le mélange. La liqueur se décolore rapidement, et il se



Fig. 29. Synthèse de l'acide oxalique.

précipite de l'oxyde brun de manganèse. On peut y manifester la présence de l'acide oxalique par l'addition d'un sel de chaux, après l'avoir sursaturée par l'acide acétique. Il se forme ainsi de l'oxalate de chaux.

L'acide acétique et l'acide oxalique peuvent aussi être produits par oxydation en partant de l'alcool, et de l'aldéhyde dont l'oxydation peut aussi donner naissance à un certain nombre d'acides divers.

8. *Synthèse des éthers.* — En combinant les carbures avec les acides, ou en substituant dans un alcool un acide aux éléments de l'eau, on obtient les éthers composés, nouvelle classe de corps dont un grand nombre se trouvent dans la nature, et dont la théorie permet de concevoir un nombre infini, exemple : l'éther acétique, $C^4H^4(C^4H^4O^4)$, formé par l'acide acétique et l'alcool :

$$C^4H^6O^2 + C^4H^4O^4 = C^4H^4(C^4H^4O^4)H^2O^2.$$

Nous citerons comme exemples les corps gras naturels, huiles, beurres, graisses, qui sont des éthers constitués par la combinaison des acides avec un alcool particulier, la glycérine, et dont les synthèses directes ont été effectuées par M. Berthelot.

Une autre classe d'éthers peut être formée par l'union réciproque de deux alcools

avec élimination d'eau, exemple : l'éther ordinaire, $C^8H^{10}O^2$, engendré par 2 équivalents d'un même alcool, l'alcool ordinaire,

$$C^4H^6O^2 + C^4H^6O^2 = C^4H^4(C^4H^6O^2) + H^2O^2.$$

9. *Synthèse des corps azotés.* — La synthèse chimique permet aussi de reproduire, en partant des éléments, des composés pouvant contenir de l'azote outre le carbone, l'hydrogène et l'oxygène. Les corps azotés que l'on rencontre dans la nature sont des alcalis, des composés cyaniques, des matières albuminoïdes.

10. Les alcalis organiques formés synthétiquement sont en nombre très considérable, et la théorie permet de concevoir qu'on puisse en produire un nombre indéfini. On peut les former synthétiquement en substituant l'ammoniaque à l'hydrogène d'un carbure à volumes égaux, comme dans la préparation de l'aniline $C^{12}H^7Az$ faite en partant de la benzine,

$$C^{12}H^4(H^2) + AzH^3 = C^{12}H^4(AzH^3) + H^2,$$

par l'intermédiaire du dérivé nitré de la benzine, la nitrobenzine $C^{12}H^5(AzO^4)$, qu'il suffit de réduire par l'hydrogène naissant pour la transformer en aniline. C'est là une première méthode générale de préparation des alcalis, en partant des carbures d'hydrogène. Cette méthode, appliquée jusqu'ici spécialement aux composés aromatiques, a été indiquée par Zinin en 1842. La découverte de l'aniline fut suivie de celle de la toluidine, alcaloïde dérivé du toluène, puis de la fuchsine et des belles et nombreuses matières colorantes employées aujourd'hui dans l'industrie et dont la houille est la matière première.

On peut aussi substituer l'ammoniaque aux éléments de l'eau dans les alcools; cette substitution étant faite encore à volumes égaux, comme dans la préparation de l'éthylammine C^4H^7Az en partant de l'alcool :

$$C^4H^4(H^2O^2) + AzH^3 = C^4H^4(AzH^3) + H^2O^2.$$

C'est M. Wurtz qui le premier découvrit une méthode permettant de préparer les alcalis dérivés des alcools de la série grasse, tels que les alcools méthylique, éthylique. Il obtint l'alcali correspondant à l'alcool ordinaire en traitant par la potasse l'éther cyanique de ce dernier :

$$C^4H^4(C^2AzHO^2) + 2KOHO = C^4H^4(AzH^3) + C^2O^4.2KO.$$

Les relations découvertes par M. Wurtz entre les alcalis et les alcools furent développées ensuite par M. Hofmann. Il indiqua un procédé de préparation qui montre d'une manière encore plus nette comment les alcalis peuvent être obtenus par la substitution de l'ammoniaque aux éléments de l'eau dans un alcool. Ce procédé consiste à traiter un éther chlorhydrique, bromhydrique ou iodhydrique par l'ammoniaque; on obtient ainsi le chlorhydrate de l'alcali :

$$C^4H^4(HCl) + AzH^3 = C^4H^4(AzH^3).HCl.$$

M. Hofmann obtint ensuite les alcalis dits secondaires, tertiaires et quaternaires, en faisant de nouveau subir la même réaction à l'éther chlorhydrique, mais en

remplaçant l'ammoniaque par un alcali primaire, secondaire ou tertiaire, réaction féconde, qui permit de concevoir l'existence d'une infinité d'alcalis nouveaux, les alcools secondaires, tertiaires, quaternaires pouvant être formés par deux, trois, quatre molécules d'un même alcool, ou par les combinaisons des divers alcools monoatomiques, pris deux à deux, trois à trois, ou quatre à quatre, les alcools polyatomiques pouvant former des combinaisons encore plus complexes. Ces considérations seront développées plus loin.

Quelques-uns de ces alcaloïdes existent dans la nature, ou se forment dans certaines conditions aux dépens des produits organiques naturels. Nous citerons en particulier la triméthylammine, alcali tertiaire, que l'on trouve dans la saumure de harengs, le guano, la levure putréfiée, dans le sang de veau et dans certains végétaux : le seigle ergoté, l'*arnica montana*, le *chenopodium vulvaria*, les fleurs de *cratægus oxyacantha*, de *cratægus monogyna*, de *sorbus aucuparia*.

Mais, outre ces alcalis, dont la constitution chimique est bien connue, et qui peuvent être reproduits synthétiquement, il existe une classe de corps naturels, ayant des propriétés basiques, et plus spécialement désignés sous le nom d'*alcaloïdes*. Ces corps sont fort importants à cause de leurs propriétés physiologiques, des plus variées et des plus énergiques, qui les font employer en thérapeutique. Ici la synthèse chimique est beaucoup moins avancée que dans les autres parties de la chimie organique. Ces alcaloïdes n'ont pas encore pu pour la plupart être reproduits synthétiquement.

Cependant, on a pu faire la synthèse totale d'un certain nombre d'alcalis d'origine animale, à fonction chimique complexe. Nous citerons, parmi les premières qui ont été effectuées, celle de la glycollammine, $C^4H^5AzO^4$, corps à la fois acide et alcali, dérivé du glycol, $C^4H^2(H^2O^2)(H^2O^2)$, par deux substitutions, celle de O^4 à H^2O^2 et de AzH^3 à H^2O^2, produisant la première un acide, la seconde un alcali :

$$C^4H^5AzO^4 = C^4H^2(O^4)(AzH^3).$$

Cette synthèse a été effectuée par MM. Perkin et Duppa, par l'action de l'ammoniaque sur l'acide acétique bromé,

$$C^4H^3BrO^4 + 2AzH^3 = AzH^4Br + C^4H^5AzO^4.$$

A la suite de la glycollammine, on peut citer ses homologues, tels que l'analine $C^6H^7AzO^4$, dérivée du glycol propylique, la leucine $C^{12}H^{13}AzO^4$, dérivée du glycol hexylique, d'une fonction chimique analogue et dont les synthèses totales ont été effectuées.

Il en est encore de même de la sarcosine, $C^6H^7AzO^4$, reproduite synthétiquement par M. Vohlard, en 1862, corps à la fois acide et alcali comme la glycollammine, mais différant de cette dernière par la substitution de la méthylammine à l'ammoniaque,

$$C^6H^7AzO^4 = C^4H^2(C^2H^5Az)O^4,$$

et que l'on peut former par l'action de la méthylammine sur l'acide chloracétique $C^4H^3ClO^4$,

$$C^4H^2(HCl)O^4 + 2C^2H^5Az = C^4H^2(C^2H^5Az)O^4 + C^2H^5Az.HCl.$$

Citons encore la synthèse de la névrine $C^{10}H^{15}AzO^4$, effectuée par M. Wurtz en

1867. La névrine est un alcali alcool qui dérive de la triméthylammine et du glycol ; si l'on unit, en effet, la triméthylammine C^6H^9Az avec une molécule d'un alcool monoatomique tel que l'alcool méthylique, on obtient un alcali quaternaire, l'hydrate de tétraméthylammonium :

$$C^6H^9Az + C^2H^4O^2 = C^8H^{13}AzO^2.$$

Si l'on remplace l'alcool monoatomique par le glycol, alcool diatomique, on obtient la névrine, corps une fois acide, une fois alcali :

$$C^6H^9Az + C^4H^6O^4 = C^{10}H^{15}AzO^4.$$

Tel est le principe de la méthode de M. Wurtz. Nous citons ces exemples pour donner une idée des méthodes qui permettent de reproduire ainsi dans le laboratoire les principes qui se produisent dans l'organisme.

Le nombre des alcalis végétaux reproduits synthétiquement est encore moins considérable ; ce sont : la bétaïne, ou oxynévrine, $C^{10}H^{15}AzO^6$, alcali-acide qui a été obtenu en 1870 par M. Liebreich avant même qu'on l'ait retiré de la betterave et des feuilles de *Lycium barbarum ;* la muscarine, $C^{10}H^{15}AzO^4$, alcaloïde retiré d'un champignon, l'*Agaricus muscarius*, qui peut être considéré comme un alcali-aldéhyde, et qui a été reproduit synthétiquement en 1879 par MM. Schmiedeberg et Hartnach.

Ainsi qu'on le voit, la muscarine est l'alcali-aldéhyde correspondant à la névrine, et la bétaïne l'alcali-acide. De là le mode de préparation synthétique de la muscarine et de la bétaïne par l'oxydation plus ou moins profonde de la névrine. Ces relations entre ces principes d'origine animale et végétale sont fort intéressantes. On peut constater un certain nombre de relations de même ordre qui peuvent mettre sur la voie de la synthèse des alcaloïdes végétaux.

Signalons dans le même ordre d'idées la leucine, que l'on peut retirer des matières albuminoïdes, qui existe dans le foie, la rate, les poumons, le pus et aussi dans un végétal, l'*Agaricus muscarius*, et dont la synthèse a été effectuée ainsi que nous l'avons vu plus haut.

Citons enfin une remarquable synthèse partielle d'un alcaloïde végétal, l'atropine, effectuée dernièrement par M. Ladenburg, par la combinaison de l'acide tropique et de la tropine.

MM. Ladenburg et Rügheimer ont effectué la synthèse totale de l'acide tropique, mais pas encore celle de la tropine.

Ainsi qu'on le voit, le nombre des alcaloïdes végétaux reproduits synthétiquement est fort limité, et l'histoire des alcaloïdes présente sur ce point une lacune, que de nombreuses recherches tendent à combler.

11. Les composés cyaniques sont fort nombreux ; et la synthèse d'un grand nombre d'entre eux a été effectuée. Les composés cyaniques naturels comprennent l'acide cyanhydrique et ses dérivés, l'urée, les uréides.

La formation synthétique de la combinaison azotée la plus simple, le cyanogène, C^2Az, résultant de l'union du carbone et de l'azote, et celle de l'hydracide résultant de la combinaison du cyanogène et de l'hydrogène, l'acide cyanhydrique, C^2AzH, peut être effectuée de plusieurs manières.

Le carbone et l'azote ne peuvent pas être combinés directement, mais on peut combiner l'acétylène avec l'azote et obtenir synthétiquement l'acide cyanhydrique (M. Berthelot) :

$$C^4H^2 + Az^2 = 2C^2HAz.$$

Cette union peut être réalisée sous l'influence de l'étincelle électrique, les deux gaz, mélangés avec 3 ou 4 fois leur volume d'hydrogène, étant placés dans une éprouvette, sur la cuve à mercure (fig. 30). Au bout d'un quart d'heure, on constate la présence de l'acide cyanhydrique par sa transformation en bleu de Prusse.

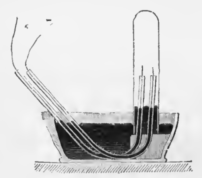


Fig. 30. Synthèse de l'acide cyanhydrique.

L'acide cyanhydrique peut être changé ensuite en cyanure de mercure, et celui-ci peut donner du cyanogène par l'action de la chaleur (Gay-Lussac).

On peut encore former l'acide cyanhydrique ou un cyanure par l'action de l'air atmosphérique sur un mélange de charbon et d'un alcali (Desfosses); ou par l'action du gaz ammoniac sur le charbon incandescent (Kuhlmann),

$$C^2 + 2AzH^3 + C^2AzH,AzH^3 + H^2,$$

et par plusieurs autres méthodes.

La synthèse du cyanogène permet de réaliser celle d'un grand nombre de composés cyaniques :

C'est ainsi que l'oxydation du cyanure de potassium donne naissance au cyanate de potasse,

$$C^2AzK + O^2 = C^2AzKO^2;$$

cette oxydation pouvant être produite par l'action des corps métalliques à haute température.

La synthèse de l'acide cyanique conduit immédiatement à celle de l'*urée*, isomère du cyanate d'ammoniaque. Il suffit de transformer le cyanate de potasse en cyanate d'ammoniaque au moyen du sulfate d'ammoniaque. L'action de la chaleur transforme ce dernier en urée.

L'urée forme avec les acides des sels bien caractérisés. Elle peut aussi s'unir aux acides en perdant les éléments de l'eau, H^2O^2, et engendrer ainsi des amides désignés sous le nom d'*uréides* et dont un certain nombre existant dans l'économie, ont pu être reproduits synthétiquement.

Les uréides ont été étudiés par MM. Liebig et Wœhler, par Strecker, par M. Baeyer. M. Grimaux en a fait plus récemment une étude approfondie.

12. Les matières albuminoïdes sont des corps azotés qui constituent les tissus animaux, et qui jouent aussi un rôle important dans le règne végétal. Tels sont l'albumine, la caséine, la fibrine, le gluten, les peptones, l'hémoglobine, etc. Leur histoire est restée longtemps obscure. Aujourd'hui nous possédons des notions qui nous permettent d'en prévoir la constitution; mais ces notions ont été établies d'après l'étude des dédoublements que l'on peut leur faire subir, dédoublements effectués surtout par M. Schützenberger dans son beau travail d'ensemble sur les matières albuminoïdes. Leur synthèse est encore à faire.

13. Les exemples qui précèdent suffisent pour montrer comment on peut effectuer la synthèse des composés organiques, depuis les composés les plus simples, les carbures d'hydrogène, jusqu'aux composés plus complexes et de fonctions diverses pouvant contenir les quatre éléments : le carbone, l'hydrogène, l'oxygène et l'azote.

« Ainsi la synthèse étend ses conquêtes depuis les éléments jusqu'au domaine des substances les plus compliquées, sans que l'on puisse assigner de limite à ses progrès. Si l'on envisage par la pensée la multitude presque infinie des composés organiques, depuis les corps que l'art sait reproduire, tels que les carbures, les alcools et leurs dérivés, jusqu'à ceux qui n'existent que dans la nature, tels que les matières sucrées et les principes azotés d'origine animale, on passe d'un terme à l'autre par des degrés insensibles, et l'on n'aperçoit plus de barrière absolue et tranchée, que l'on puisse redouter, avec quelque apparence de certitude, de trouver infranchissable. On peut donc affirmer que la chimie organique est désormais assise sur la même base expérimentale que la chimie minérale. Dans ces deux sciences, la synthèse aussi bien que l'analyse résultent du jeu des mêmes forces, appliquées aux mêmes éléments. » (Berthelot, la Synthèse chimique.)

14. Les méthodes synthétiques employées en chimie organique permettent de former, à partir des éléments, les divers composés organiques avec toutes les propriétés chimiques et physiques que l'on constate dans les produits que l'on retire du règne animal ou végétal, même celles qui ne paraissent pas être une conséquence nécessaire de leur existence. Tel est le pouvoir rotatoire.

L'acide tartrique, par exemple, retiré de la crème de tartre, est en général l'acide tartrique droit, il possède un pouvoir rotatoire à droite. Mais on connaît aussi plusieurs autres variétés presque identiques par leurs propriétés chimiques, mais différant entre elles par leur pouvoir rotatoire. Ce sont l'acide tartrique gauche, dont le pouvoir rotatoire est égal à celui du précédent, mais de sens contraire ; l'acide racémique, sans action sur la lumière polarisée, mais dédoublable en acide droit et en acide gauche, des quantités égales de ces deux derniers résultant de ce dédoublement ; enfin l'acide inactif, dépourvu d'action comme le précédent, sur la lumière polarisée, mais non dédoublable en acides actifs.

Or, MM. Perkin et Duppa ont pu former par synthèse l'acide tartrique inactif en oxydant l'acide succinique, $C^8H^6O^8$, corps pouvant être lui-même obtenu synthéti-

quement par l'action de la potasse sur le cyanure d'éthylène (éther dicyanhydrique du glycol), qui lui-même peut être préparé en partant de l'acide cyanhydrique et de l'éthylène, dont nous avons décrit la synthèse. Cette oxydation se fait par l'intermédiaire de son dérivé bibromé, $C^8H^4Br^2O^8$,

$$C^8H^4Br^2O^8 + 2AgO + H^2O^2 = C^8H^6O^{12} + 2AgBr.$$

Cet acide inactif, sous l'action de la chaleur, se transforme partiellement en acide racémique. Ce fait a été découvert par M. Dessaignes. M. Jungfleisch dans son beau travail sur l'acide tartrique, a montré qu'en chauffant avec de l'eau vers 175° l'acide inactif, il se produit de l'acide racémique jusqu'à ce qu'une sorte d'équilibre s'établisse entre ces deux corps, équilibre dont les proportions varient avec la température et la proportion d'eau.

Enfin l'acide racémique ainsi produit peut à son tour être dédoublé en acide tartrique droit et gauche d'après le procédé indiqué par M. Pasteur, procédé qui consiste à former un racémate double de soude et d'ammoniaque; la solution par évaporation donne des cristaux correspondant à chacun des deux acides; il suffit de les séparer mécaniquement. On en retire facilement les deux acides.

On voit comment on peut, en partant de l'acide succinique, reproduire l'acide gauche et l'acide droit, tel qu'on le retire de la crème de tartre naturelle, avec son pouvoir rotatoire, par l'intermédiaire de l'acide tartrique inactif et de l'acide racémique.

Mais l'acide succinique employé par MM. Perkin et Duppa avait une origine organique, et l'on pouvait contester que les réactions précédentes fussent réellement une synthèse d'un composé doué de pouvoir rotatoire. Il était donc nécessaire de les reproduire en partant d'un acide succinique formé lui-même synthétiquement à partir des éléments. C'est ce qui a été réalisé par M. Jungfleisch, au moyen de l'acide succinique préparé en partant de l'éthylène par la méthode dont nous avons donné plus haut le principe.

15. Nous terminerons ce chapitre relatif à la synthèse organique par une remarque sur les volumes de vapeur relatifs des composés organiques, et des corps qui peuvent les reproduire synthétiquement en s'unissant entre eux.

Les volumes gazeux des corps qui se combinent en chimie organique sont généralement des volumes égaux. Lorsque les composés de la chimie minérale se forment dans ces conditions, la combinaison de leurs éléments se fait en général sans condensation, et le volume gazeux du composé est égal à la somme des volumes des composants. Tel est l'acide chlorhydrique, dont quatre volumes sont formés par deux volumes de chlore et deux volumes d'hydrogène. Tel est le bioxyde d'azote, dont quatre volumes contiennent de même deux volumes d'azote et deux d'oxygène unis sans condensation, etc.

Ces deux combinaisons, acide chlorhydrique, bioxyde d'azote, résultent de l'union de corps simples; cette union des corps simples à volumes égaux se fait toujours sans condensation; dans les cas où les composants sont eux-mêmes des corps composés, les choses sont plus compliquées. Si l'on combine quatre volumes d'ammoniaque AzH^3 avec quatre volumes d'acide chlorhydrique HCl, on aura du chlorhydrate d'ammoniaque $AzH^3.HCl$; ce chlorhydrate d'ammoniaque, une fois vaporisé,

occupe huit volumes. Il semble donc que l'acide chlorhydrique et l'ammoniaque sont unis sans condensation. Cependant, ce fait peut s'expliquer aussi en admettant que le chlorhydrate d'ammoniaque éprouve, à la température à laquelle il se vaporise, une décomposition complète. Ce n'est pas ici le lieu d'exposer les raisons qui tendent à faire admettre l'une ou l'autre de ces hypothèses; toujours est-il que l'existence à l'état de vapeur des corps tels que le chlorhydrate d'ammoniaque est fort discutée.

Il n'en est pas de même en chimie organique, dans la plupart des cas, et presque toutes les fois que deux corps s'unissent à volumes égaux, la combinaison a lieu avec condensation de moitié, le volume du composé étant égal au volume de chacun des composants.

Par exemple le chlore et l'éthylène s'unissent directement pour former la liqueur des Hollandais,

$$C^4H^4 + Cl^2 = C^4H^4Cl^2;$$

le composé résultant, $C^4H^4Cl^2$, occupe quatre volumes de même que l'éthylène C^4H^4, de même que le chlore Cl^2; il y a donc condensation de moitié.

Il en est de même lorsque l'on combine l'éthylène avec quatre volumes de n'importe quel corps simple ou composé. C'est ainsi que les composés suivants :

$$C^4H^6 = C^4H^4 + H^2$$
hydrure d'éthylène

$$C^4H^4Cl^2 = C^4H^4 + Cl^2$$
chlorure d'éthylène

$$C^4H^4Br^2 = C^4H^4 + Br^2$$
bromure d'éthylène

. . . .

$$C^4H^5Cl = C^4H^4 + HCl$$
éther chlorhydrique

. . . .

$$C^8H^8O^4 = C^4H^4 + C^4H^4O^4$$
éther acétique — acide acétique

. . . .

$$C^8H^{10}O^2 = C^4H^4 + C^4H^6O^2$$
éther ordinaire — alcool

$$C^4H^4O^4 = C^4H^4 + O^4$$
acide acétique

correspondent tous à quatre volumes, et sont formés par l'union directe ou indirecte de quatre volumes d'éthylène avec quatre volumes d'autres corps simples ou composés.

On pourrait en dire autant pour la plupart des composés organiques, sauf quelques exceptions, telles que l'hydrate de chloral, l'alcoolate de chloral, qui ont soulevé les mêmes discussions que les combinaisons de l'ammoniaque avec les hydracides.

CHAPITRE IV

FONCTIONS CHIMIQUES, FORMULES RATIONNELLES

§ 1. *Fonctions simples.*

1. Les composés organiques peuvent être divisés en plusieurs groupes, d'après les fonctions chimiques qu'ils peuvent remplir. Ce sont :

les carbures d'hydrogène,
les alcools,
les aldéhydes,
les acides,
les éthers,
les alcalis,
les amides,
les radicaux métalliques composés.

Les caractères spécifiques de ces diverses fonctions seront exposés avec détail dans les diverses parties de cet ouvrage, mais il est indispensable de les résumer ici, car les composés organiques doués de fonctions diverses peuvent être regardés comme dérivés des carbures d'hydrogène, et on les rencontrera dès l'étude de ces corps.

2. *Carbures d'hydrogène.* — Les carbures d'hydrogène sont les composés binaires formés par le carbone et l'hydrogène. Leur étude est fort importante, puisqu'ils peuvent donner naissance, ainsi que nous l'avons vu, à tous les autres composés organiques. Ils se subdivisent eux-mêmes en séries, suivant les rapports entre les nombres d'équivalents de carbone et d'hydrogène qui entrent dans leur composition. Nous citerons parmi les plus simples l'acétylène, C^4H^2, l'éthylène, C^4H^4, le formène, C^2H^4, la benzine, $C^{12}H^6$.

Chaque carbure d'hydrogène peut donner naissance, par polymérisation, substitution, addition ou perte d'hydrogène, à une infinité d'autres carbures.

3. *Alcools.* — Les alcools sont des composés ternaires, formés de carbone, d'hydrogène et d'oxygène.

Formation des éthers. — Les alcools sont caractérisés par leurs réactions sur les acides, réactions qui donnent naissance à des composés neutres, les éthers, avec mise en liberté d'eau. Soit par exemple la formation de l'éther chlorhydrique, C^4H^5Cl,

$$C^4H^6O^2 + HCl = C^4H^5Cl + H^2O^2.$$

Ainsi qu'on le voit, cette formation revient à la substitution de quatre volumes d'acide chlorhydrique, soit HCl, à quatre volumes de vapeur d'eau, soit H^2O^2.

Les éthers ainsi formés peuvent régénérer l'alcool par une substitution inverse de l'eau à l'acide,

$$C^4H^5Cl + H^2O^2 = C^4H^6O^2 + HCl.$$

Les alcools peuvent donc neutraliser les éthers, et présentent ainsi une certaine analogie avec les bases minérales. Mais les éthers qu'ils produisent, ainsi qu'on le verra, diffèrent fort, par leurs propriétés physiques, et leur mode de formation et de décomposition, des sels formés par ces dernières. Les éthers, en effet, ne se prêtent pas comme les sels à des substitutions et des doubles décompositions immédiates. La combinaison des acides et des alcools exige un temps considérable, et n'est jamais complète, contrairement à ce qui a lieu en général pour les réactions qui se produisent entre les sels minéraux. Il en est de même pour les réactions inverses de l'eau sur les éthers.

Formule. — Si l'on met en évidence, dans la formule des alcools, l'eau qui peut être remplacée par les acides dans la production des éthers, la formule de l'alcool ordinaire s'écrira :

$$C^4H^4(H^2O^2),$$

et l'on voit que l'alcool pourra être formé soit par addition de l'eau, H^2O^2, à l'éthylène, C^4H^4, soit par la substitution de la même quantité d'eau à quatre volumes d'hydrogène dans l'hydrure d'éthylène, C^4H^6. Nous avons vu que ces deux réactions peuvent être produites. Elles constituent deux méthodes de synthèse des alcools ; cependant la première (méthode d'addition) donne en général des alcools particuliers désignés sous le nom d'alcools secondaires et tertiaires. On verra plus bas un mode de formation régulier de ces derniers en partant des aldéhydes. Ils se distinguent des alcools proprement dits ou primaires par leurs propriétés et les dédoublements qu'ils éprouvent dans diverses réactions. Tandis, en effet, que l'oxygène donne un acide unique avec les alcools proprement dits :

$$C^6H^8O^2 + O^4 = C^6H^6O^4 + H^2O^2$$

Alcool propylique normal. Acide propionique.

Les alcools secondaires, au contraire, donnent naissance à deux acides distincts :

$$C^6H^8O^2 + O^8 = C^4H^4O^4 + C^2H^2O^4 + H^2O^2.$$

Alcool isopropylique. Acide acétique. Acide formique.

Comme on le voit, les alcools secondaires paraissent formés par deux carbures, qui conservent leur individualité dans l'alcool secondaire qu'ils peuvent former. Cette propriété des alcools secondaires peut être représentée dans une formule rationnelle dans laquelle ces carbures sont mis en évidence, et qui explique la réaction précédente, ex. :

$$C^6H^6(H^2O^2) \qquad C^4H^4(C^2H^2)(H^2O^2)$$

Alcool propylique normal. Alcool isopropylique.

Les alcools tertiaires soumis à l'influence de l'oxygène tendent aussi à se dédoubler en reproduisant les dérivés des corps qui les ont engendrés. On peut les représenter d'une manière rationnelle de même que les alcools secondaires.

Lorsque la substitution de l'eau à l'hydrogène se fait dans un des carbures polyacétyléniques analogues à la benzine, on obtient des alcools doués de propriétés chimiques spéciales et désignés sous le nom de phénols.

4. *Aldéhydes.* — Lorsqu'on oxyde les alcools, les premiers termes de cette oxydation sont les aldéhydes, composés ternaires comme les alcools. Cette oxydation consiste en une déshydrogénation :

$$C^4H^6O^2 - H^2 = C^4H^4O^2.$$

Soumis à l'action de l'hydrogène naissant, ils reproduisent les alcools par une réaction inverse de celle qui les a formés. Une oxydation plus profonde transforme les alcools en acides. Les aldéhydes sont donc des corps intermédiaires entre les alcools et les acides, pouvant donner naissance aux alcools par hydrogénation, aux acides par oxydation.

On distingue les aldéhydes proprement dits ou primaires correspondant aux alcools proprement dits, les aldéhydes secondaires, provenant d'alcools secondaires, les quinons provenant des phénols.

Un aldéhyde peut être représenté par la formule de l'alcool correspondant dans laquelle l'hydrogène de l'eau qui constitue l'alcool a été enlevé :

$C^4H^4(H^2O^2)$	$C^4H^4(O^2[-])$
Alcool.	Aldéhyde.

On voit que ces corps doivent présenter le caractère de corps incomplets. C'est ce qui résulte en effet de la propriété que possèdent les aldéhydes de fixer l'hydrogène et l'oxygène avec formation d'alcools ou d'acides. On peut aussi leur combiner, par voie d'addition, un grand nombre de corps simples ou composés.

Si dans un aldéhyde primaire on remplace quatre volumes d'hydrogène par le même volume de formène, on obtiendra un aldéhyde secondaire qui par hydrogénation donnera naissance à un alcool secondaire. C'est ainsi que l'aldéhyde ordinaire $C^4H^4O^2$ peut fournir un aldéhyde secondaire, l'acétone $C^6H^6O^2$:

$$C^6H^6O^2 = C^4H^2(C^2H^4)O^2.$$

On obtient en effet l'acétone en faisant agir le zinc-méthyle, C^2H^3Zn, sur l'aldéhyde chloré $C^4H^3ClO^2$,

$$C^4H^3ClO^2 + C^2H^3Zn = ZnCl + C^4H^2(C^2H^4)O^2.$$

L'hydrogénation de l'acétone par l'hydrogène naissant donne un alcool secondaire, l'alcool isopropylique, $C^6H^8O^2$.

Les aldéhydes secondaires se distinguent des aldéhydes primaires par les dédoublements qu'ils peuvent éprouver, ainsi que nous l'avons vu pour les alcools primaires et secondaires. Ils peuvent se représenter par des formules rationnelles analogues à celles des alcools.

Les alcools tertiaires peuvent être obtenus de même par l'introduction d'un carbure d'hydrogène dans un aldéhyde secondaire.

5. *Acides.* — L'oxydation plus complète d'un alcool engendre un acide. C'est ainsi que l'alcool produit l'acide acétique :

$$C^4H^6O^2 + 4O = C^4H^4O^4 + H^2O^2.$$

Un acide peut être représenté par la formule de l'alcool correspondant dans laquelle les quatre volumes de vapeur d'eau qui constituent l'alcool, soit H^2O^2, ont été remplacés par quatre volumes d'oxygène, soit O^4 :

$$C^4H^4(H^2O^2) \qquad C^4H^4(O^4).$$
Alcool. Acide acétique.

On peut aussi les considérer comme résultant de la substitution de quatre volumes d'oxygène, O^4, à quatre volumes d'hydrogène H^2 dans un carbure :

$$C^4H^4(H^2) \qquad C^4H^4(O^4).$$
Hydrure d'éthylène. Acide acétique.

Les acides peuvent du reste être obtenus par l'oxydation directe des carbures ;

Ils sont caractérisés par les mêmes réactions que les acides minéraux ;

Ils sont décomposés par la plupart des métaux, avec dégagement d'hydrogène, et production de sels :

$$C^4H^4O^4 + Zn = C^4H^3ZnO^4 + H.$$

Les mêmes sels peuvent aussi être formés par l'union des oxydes métalliques et des acides, avec élimination d'eau :

$$C^4H^4O^4 + ZnO = C^4H^3ZnO^4 + HO.$$
$$C^4H^4O^4 + KOHO = C^4H^3KO^4 + 2HO.$$

Ces réactions sont identiques avec celles qui sont produites avec un acide minéral tel que l'acide azotique, AzO^5HO.

De même que les sels des acides minéraux, les sels formés par les acides organiques peuvent éprouver des phénomènes de substitutions ou de doubles décompositions immédiates.

Il faut remarquer qu'un certain nombre de composés organiques peuvent former des combinaisons avec les bases, bien qu'ayant une composition tout autre que celle que nous venons de définir. Tels sont l'acide cyanhydrique, qui est un nitrile, les éthers acides des acides minéraux polybasiques, un grand nombre de composés nitrés, les phénols, etc.

Ces corps seront étudiés dans les chapitres qui correspondent à d'autres fonctions. Les alcools proprement dits peuvent eux-mêmes former avec les bases des combinaisons décomposables par l'eau.

6. *Éthers.* — Les éthers résultent de l'union des alcools avec les acides, union qui se produit avec élimination d'eau, dans des conditions particulières, ainsi qu'on le verra dans l'étude de ces corps ; l'alcool, par exemple, donne avec les acides chlorhydrique, acétique, les éthers chlorhydrique, acétique :

$$C^4H^6O^2 + HCl = C^4H^4(HCl) + H^2O^2,$$
$$C^4H^6O^2 + C^4H^4O^4 = C^4H^4(C^4H^4O^4) + H^2O^2.$$

Ainsi qu'on le voit, dans la formation des éthers, quatre volumes de vapeur d'eau sont remplacés par le même volume d'un acide. Par une réaction inverse, les éthers sont décomposés par l'eau avec reproduction de l'alcool. Cette formation des éthers et cette décomposition inverse qui les caractérise permettent de les représenter d'une manière rationnelle, en remplaçant dans la formule de l'alcool l'eau, H^2O^2, par l'acide :

$C^2H^2(H^2O^2)$	$C^2H^2(HCl)$	$C^2H^2(C^4H^4O^4)$
Alcool méthylique.	Éther méthylchlorhydrique.	Éther méthylacétique.

formules qui représentent la génération et la décomposition de ces éthers.

Les éthers ainsi formés par l'union des acides et des alcools avec élimination d'eau, sont désignés sous le nom d'éthers composés.

Les aldéhydes peuvent aussi s'unir avec les alcools, et former avec élimination d'eau des composés comparables aux éthers composés ; telle est la formation de l'acétal $C^{12}H^{14}O^4$:

$$2C^4H^6O^2 + C^4H^4O^2 - H^2O^2 = C^{12}H^{14}O^4.$$

On peut aussi considérer les éthers composés comme résultant de la substitution d'un équivalent d'acide à quatre volumes d'hydrogène dans un carbure,

$C^2H^2(H^2)$	$C^2H^2(HCl)$
Formène.	Éther méthylchlorhydrique.

L'éther méthylchlorhydrique peut du reste se former par l'action du chlore sur le formène.

— Il existe encore une autre classe fort importante d'éthers formés par l'union d'un alcool avec un autre alcool, avec élimination d'eau, de même que les éthers composés. On les désigne sous le nom d'*éthers mixtes*. C'est ainsi que l'on pourra former l'*éther méthyléthylique* en remplaçant dans l'alcool méthylique $C^2H^4O^2 = C^2H^2(H^2O^2)$ quatre volumes de vapeur d'eau, soit H^2O^2, par un égal volume de vapeur d'alcool ordinaire $C^4H^6O^2$:

$$C^2H^4O^2 + C^4H^6O^2 = C^2H^2(C^4H^6O^2) + H^2O^2.$$

Comme cas particulier, les deux alcools que l'on unit ainsi peuvent être identiques; c'est ce qui a lieu pour l'éther ordinaire, désigné autrefois d'une manière impropre sous le nom d'éther sulfurique, et qui était regardé à tort comme résultant d'une simple déshydratation de l'alcool $C^4H^6O^2$ et correspondant à la formule C^4H^5O. La découverte des éthers mixtes par Williamson a conduit, conformément du reste aux indications données par la densité de vapeur de l'éther, à doubler cette formule, soit $C^8H^{10}O^2 = C^4H^4(C^4H^6O^2)$, et à le considérer comme formé par l'union de deux équivalents d'alcool, par un mode de génération identique à celui de l'éther méthyléthylique :

$$C^4H^6O^2 + C^4H^6O^2 = C^4H^4(C^4H^6O^2).$$

Cette formation des éthers mixtes permet de les représenter d'une manière rationnelle en remplaçant dans la formule d'un alcool l'eau H^2O^2 par un autre alcool :

$C^2H^2(C^4H^6O^2)$	$C^4H^4(C^4H^6O^2$
Éther méthyléthylique.	Éther ordinaire.

Cette représentation est conforme au mode de génération des éthers mixtes ; elle est conforme aussi aux indications que donnent les réactions chimiques éprouvées par les éthers mixtes, réactions dans lesquelles chacun des deux alcools combinés conserve son individualité.

7. *Alcalis.* — Les alcalis sont formés par la substitution de quatre volumes d'ammoniaque AzH^3 à quatre volumes de vapeur d'eau dans un alcool ; exemple l'éthylammine, C^4H^7Az,

$$C^4H^6O^2 + AzH^3 = C^4H^7Az + H^2O^2.$$

On peut les représenter par une formule qui traduise ce mode de génération ; il suffit de remplacer H^2O^2 par AzH^3 dans la formule de l'alcool,

$C^4H^4(H^2O^2)$	$C^4H^4(AzH^3)$
Alcool.	Éthylammine.

On peut aussi les considérer comme résultant de la substitution de AzH^3 à H dans un carbure :

$C^4H^4(H^2)$	$C^4H^4(AzH^3)$
Hydrure d'éthylène.	Éthylammine.

Cette substitution peut être faite du reste sans passer par l'intermédiaire de l'alcool, par la réduction d'un dérivé nitré ; c'est ainsi que l'hydrure d'éthylène nitré ou nitréthane $C^4H^5(AzO^4)$ donne par réduction naissance à l'éthylammine, la nitrobenzine $C^{12}H^5(AzO^4)$ à l'aniline $C^{12}H^7Az = C^{12}H^4(AzH^3)$.

— On obtient ainsi un alcali désigné sous le nom d'*alcali primaire ;* mais au lieu de substituer l'ammoniaque AzH^3 à l'eau H^2O^2, on peut substituer un alcali primaire défini comme précédemment. Cette substitution s'opère de même par des réactions analogues à celles qui donnent naissance à l'alcali primaire lui-même. On obtiendra ainsi avec l'éthylammine la diéthylammine $C^8H^{11}Az = C^4H^4(C^4H^7Az)$:

$$C^4H^4(H^2O^2) + C^4H^7Az = C^4H^4(C^4H^7Az) + H^2O^2.$$

Au lieu de faire ces deux substitutions successives dans un même alcool, on pourra les faire dans deux alcools différents. On pourra, par exemple, substituer la méthylammine, C^2H^5Az, alcali primaire résultant de la substitution de l'ammoniaque dans l'alcool méthylique, à l'eau de l'alcool ordinaire ; on formera ainsi la méthyléthylammine $C^4H^4(C^2H^5Az)$:

$$C^4H^4(H^2O^2) + C^2H^5Az = C^4H^4(C^2H^5Az) ;$$

les alcalis ainsi formés par une double substitution sont désignés sous le nom d'alcalis *secondaires.*

Les alcalis secondaires pourront être représentés par des formules analogues à celles des alcalis primaires :

La formule de la méthyléthylammine sera :

$$C^4H^4(C^2H^5Az) = C^4H^4[C^2H^2(AzH^3)] = \left.\begin{matrix} C^4H^4 \\ C^2H^2 \end{matrix}\right\} (AzH^3)$$

et celle de la diéthylammine :

$$C^4H^4(C^4H^7Az) = C^4H^4[C^4H^4(AzH^3)] = \left.\begin{matrix} C^4H^4 \\ C^4H^4 \end{matrix}\right\} (AzH^3)$$

Les alcalis secondaires peuvent à leur tour être substitués dans un alcool, et donnent ainsi naissance à un alcali *tertiaire*, les trois équivalents d'alcool étant identiques ou différents. C'est ainsi que l'on peut former la triéthylammine avec la diéthylammine et l'alcool ordinaire :

$$C^4H^4(H^2O^2) + C^8H^{11}Az = C^4H^4(C^8H^{11}Az) + H^2O^2$$

la méthyldiéthylammine avec la diéthylammine et l'alcool ordinaire :

$$C^2H^4(H^2O^2) + C^8H^{11}Az = C^2H^2(C^8H^{11}Az) + H^2O^2;$$

la méthyléthylpropylammine avec l'alcool méthylique et l'éthylpropylammine $C^{10}H^{13}Az$:

$$C^2H^4(H^2O^2) + C^{10}H^{13}Az = C^2H^2(C^{10}H^{13}Az) + H^2O^2.$$

Ces alcalis tertiaires peuvent encore être représentés par des formules où l'on mettra en évidence les diverses molécules alcooliques qui les ont formés.

La formule de la triéthylammine s'écrira :

$$C^4H^4(C^8H^{11}Az) = C^4H^4\left[\left.\begin{matrix}C^4H^4\\C^4H^4\end{matrix}\right\}(AzH^3)\right] = \left.\begin{matrix}CH\\C^4H^4\\C^4H^4\end{matrix}\right\}(AzH^3)$$

celle de la méthyldiéthylammine :

$$C^2H^2(C^8H^{11}Az) = C^2H^2\left[\left.\begin{matrix}C^4H^4\\C^4H^4\end{matrix}\right\}(AzH^3)\right] = \left.\begin{matrix}C^2H^2\\C^4H^4\\C^4H^4\end{matrix}\right\}(AzH^3)$$

celle de la méthyléthylpropylammine :

$$C^2H^2(C^{10}H^{13}Az) = C^2H^2\left[\left.\begin{matrix}C^4H^4\\C^6H^6\end{matrix}\right\}(AzH^3)\right] = \left.\begin{matrix}C^2H^2\\C^4H^4\\C^6H^6\end{matrix}\right\}(AzH^3)$$

etc.

Enfin les alcalis tertiaires pourront réagir une dernière fois sur un alcool avec production d'alcalis dits de la quatrième espèce et formés par quatre alcools identiques ou différents. Mais, cette fois, il n'y aura pas élimination d'eau ; les corps ainsi formés jouent le rôle d'un hydrate alcalin. On reviendra plus longuement sur ces alcalis de divers genres à l'étude spéciale des alcalis. Nous donnons ici un aperçu de leur constitution pour montrer comment on peut la représenter par des formules rationnelles.

On pourra encore représenter les alcalis de la quatrième espèce en mettant en évidence les divers alcools qui les ont engendrés par une suite de réactions successives.

L'hydrate d'oxyde de tétréthylammonium obtenu avec la triéthylammine et l'alcool ordinaire aura pour formule

$$C^4H^4(H^2O^2) + \left.\begin{matrix}C^4H^4\\C^4H^4\\C^4H^4\end{matrix}\right\}(AzH^3) = \left.\begin{matrix}C^4H^4\\C^4H^4\\C^4H^4\\C^4H^4\end{matrix}\right\} AzH^4O.HO.$$

Celles des hydrates d'oxyde de méthyltriéthylammonium, d'oxyde de diméthyldiéthylammonium de méthyléthylpropylamylammonium, etc., seront :

$$\left.\begin{matrix} C^2H^2 \\ C^4H^4 \\ C^4H^4 \\ C^4H^4 \end{matrix}\right\} AzH^4O.HO \quad \left.\begin{matrix} C^2H^2 \\ C^2H^2 \\ C^4H^4 \\ C^4H^4 \end{matrix}\right\} AzH^4O.HO \quad \left.\begin{matrix} C^2H^2 \\ C^4H^4 \\ C^6H^6 \\ C^8H^8 \end{matrix}\right\} AzH^4O.HO, \text{ etc.}$$

Enfin nous signalerons certaines combinaisons de l'ammoniaque avec les aldéhydes, combinaisons qui peuvent jouer le rôle d'alcalis.

8. *Amides.* — Les amides résultent de la combinaison de l'ammoniaque et des acides avec élimination d'eau. Ils diffèrent donc des sels ammoniacaux par les éléments de l'eau. Réciproquement les amides peuvent fixer les éléments de l'eau, et reproduire l'acide et l'alcool qui les ont formés. Mais cette action de l'eau se fait lentement, et peut être comparée à celle qu'elle produit sur les éthers.

Lorsque deux équivalents d'eau seulement, H^2O^2, sont mis en liberté par la combinaison de l'ammoniaque, on obtient un *amide* proprement dit. Tel est l'acétamide $C^4H^5AzO^2$, qui diffère de l'acétate d'ammoniaque $C^4H^4O^4.AzH^3$ par H^2O^2 :

$$C^4H^4O^4 + AzH^3 - H^2O^2 = C^4H^5AzO^2.$$

Il peut y avoir aussi élimination de quatre équivalents d'eau, $2H^2O^2$; on obtient dans ce cas une autre espèce d'amide désignée sous le nom de ***nitrile***. Tel est le nitrile acétique ou acétamide C^4H^3Az, qui diffère de l'acétate d'ammoniaque par $2H^2O^2$:

$$C^4H^4O^4 + AzH^3 - 2H^2O^2 = C^4H^3Az.$$

Les corps ainsi formés sont des amides primaires. Il existe aussi des amides secondaires, tertiaires et du quatrième genre, formés par l'ammoniaque et par deux, trois, quatre équivalents d'acides identiques ou différents. Les réactions qui les engendrent sont comparables à celles qui produisent les ammoniaques secondaires, tertiaires et de la quatrième espèce par l'union de l'ammoniaque avec deux, trois, quatre équivalents d'alcools ; les amides secondaires sont comme les alcalis secondaires engendrés avec séparation de deux molécules d'eau $2H^2O^2$; on obtiendra un nitrile avec élimination de $4H^2O^2$; on pourra enfin obtenir un corps intermédiaire à la fois amide et nitrile par élimination de $3H^2O^2$. Des considérations analogues peuvent être développées pour les amides tertiaires et du quatrième genre.

— De même que l'ammoniaque AzH^3, les alcalis organiques que nous avons définis plus haut, pourront se combiner avec les acides, avec élimination d'eau, et former des amides désignés sous le nom d'***alcalamides***. De même que pour les amides, on pourra préparer des alcalamides de diverses espèces, mais le nombre de ces espèces sera moins considérable que pour les amides. Il sera d'autant moins grand que les alcalis employés seront d'un ordre plus avancé, l'ammoniaque qui a engendré ces alcalis pouvant fixer d'autant moins de molécules acides qu'elle a fixé plus de molécules alcooliques.

— L'oxyammoniaque AzH^3O^2 peut aussi produire des amides engendrés, comme les amides de l'ammoniaque, avec séparation de deux équivalents d'eau H^2O^2. Ex. :

$$\underset{\text{Acide benzoïque.}}{C^{14}H^6O^4} + AzH^3O^2 - H^2O^2 = \underset{\text{Benzhydroxamide.}}{C^{14}H^7AzO^4}$$

— Signalons enfin des combinaisons formées par l'ammoniaque avec les aldéhydes qui peuvent jouer le rôle d'un amide et qui seront étudiées en même temps que ces corps. Nous avons vu plus haut que l'ammoniaque pouvait aussi former avec les acides des alcalis. Cela tient au caractère des aldéhydes, composés intermédiaires entre les alcools et les acides.

— Enfin on étudiera en même temps que les amides un groupe spécial de dérivés désignés sous le nom de *dérivés diazoïques*, amides qui dérivent de l'ammoniaque, de l'oxyammoniaque ou d'un alcali et d'un autre composé oxygéné de l'azote, tels que le diazobenzol $C^{12}H^4Az^2$, dérivé de l'aniline et de l'acide azoteux :

$$C^{12}H^4Az^2 = C^{12}H^7Az + AzO^4H - 2H^2O^2;$$

les dérivés nitroliques que l'on doit considérer probablement (Berthelot et Jungfleisch) comme des amides formés par l'oxyammoniaque et deux acides, dont l'un est l'acide azoteux, exemple l'acide éthylnitrolique, $C^4H^4Az^2O^6$:

$$C^4H^4Az^2O^6 = C^4H^4O^4 + AzO^4H + AzH^3O^2 - 2H^2O^2$$

(ces corps ont été regardés comme des dérivés binitrés des carbures forméniques, ils rentrent dans un des genres de composés amidés que nous avons décrits plus haut pour l'ammoniaque); les hydrazines enfin, résultant de l'union de l'oxyammoniaque avec les dérivés ammoniacaux.

— Les matières albuminoïdes paraissent, d'après les dédoublements qu'elles peuvent éprouver par l'addition des éléments de l'eau, rentrer aussi dans la classe des amides. Leur constitution est restée longtemps ignorée. On exposera les recherches récentes qui, en nous donnant des notions sur la fonction chimique de ces corps, permettent d'espérer qu'on en pourra effectuer la synthèse prochainement.

— Pour terminer cette partie relative aux amides, nous signalerons un groupe fort important de composés qui se rangent tout naturellement parmi les amides, mais qu'on a depuis longtemps l'habitude de décrire dans un chapitre spécial ; ce sont les composés qui forment la *série cyanique*.

Considérons l'amide et le nitrile, qui peuvent être fournis par l'acide formique.

L'acide formique peut former un amide $C^2H^3AzO^2$:

$$C^2H^2O^4 + AzH^3 - H^2O^2 = C^2H^3AzO^2,$$

et un nitrile C^2HAz,

$$C^2H^2O^4 + AzH^3 - 2H^2O^2 = C^2HAz.$$

Ce dernier n'est autre que l'acide cyanhydrique.

D'autre part, le cyanogène, C^4Az^2, peut être considéré comme le nitrile d'un acide bibasique (voir plus bas), l'acide oxalique, $C^4H^2O^8$:

$$C^4H^2O^8 + 2AzH^3 - 4H^2O^2 = C^4Az^2;$$

et cette manière de voir est confirmée par le mode de décomposition de l'oxalate d'ammoniaque et de son amide, l'oxamide, dont la distillation sèche produit du cyanogène.

Au cyanogène et à l'acide cyanhydrique se rattachent un certain nombre de composés importants, les acides cyanique, sulfocyanique, les urées, etc.

On a vu cependant dans l'étude de la série cyanique que ces corps peuvent être

considérés comme dérivés d'un radical le cyanogène, $(C^2Az)^2$, pouvant former comme le chlore, le brome et l'iode, un hydracide, l'acide cyanhydrique C^2AzH, comparable aux hydracides; des cyanures, et les divers composés de la série cyanique. Cette théorie, due à Gay-Lussac, permet d'exposer avec une grande netteté l'histoire de ces composés.

9. *Radicaux métalliques composés.* — Ce sont des composés artificiels qui contiennent dans leur composition des métaux associés au carbone et à l'hydrogène, et dont un grand nombre peuvent entrer en réaction comme ces métaux et former des composés analogues, tels que des oxydes, sulfures, chlorures, bromures, iodures, ce qui les a fait regarder comme des radicaux composés. Tels sont le zinc-éthyle, $(C^4H^5Zn)^2$, le zinc-méthyle, $(C^2H^3Zn)^2$, le stannéthyle, $(C^4H^5Sn)^2$, etc.

Un certain groupe de ces composés résulte de la substitution directe des métaux à l'hydrogène dans les carbures incomplets dont l'acétylène est le premier terme.

Enfin on a l'habitude de ranger parmi ces composés des dérivés renfermant des éléments de la famille de l'azote, l'arsenic, le phosphore, tels que le cacodyle, $[(C^2H^3)^2As]^2$, qui peut former des oxyde, chlorure, bromure, iodure, et un groupe de corps doués de propriétés alcalines, tels que la triéthylphosphine, $(C^4H^5)^3P$, la triméthylarsine, $(C^2H^3)^3As$, la phénylphosphine, $C^{12}H^7P$, que l'on peut aussi regarder comme résultant de la substitution du phosphore et de l'arsenic à l'azote dans les ammoniaques composées. Leurs formules, en effet, peuvent s'écrire :

$$\left.\begin{matrix} C^4H^4 \\ C^4H^4 \\ C^4H^4 \end{matrix}\right\} (PH^3). \qquad \left.\begin{matrix} C^2H^2 \\ C^2H^2 \\ C^2H^2 \end{matrix}\right\} (AsH^3). \qquad C^{12}H^4(AzH^3).$$

Triéthylphosphine. Triméthylarsine. Phénylphosphine.

Elles sont comparables aux suivantes :

$$\left.\begin{matrix} C^4H^4 \\ C^4H^4 \\ C^4H^4 \end{matrix}\right\} (AzH^3). \qquad \left.\begin{matrix} C^2H^2 \\ C^2H^2 \\ C^2H^2 \end{matrix}\right\} (AzH^3). \qquad C^{12}H^4(AzH^3).$$

Triethylammine. Triméthylammine. Phénylammine ou aniline.

Ces corps peuvent en effet se combiner aux acides et former des sels de même que l'ammoniaque et les ammoniaques composées ; mais ils peuvent aussi jouer le rôle de radicaux composés.

§ 2.

Fonctions multiples et fonctions mixtes.

1. Nous avons vu que des réactions diverses, exercées d'une manière directe ou indirecte sur les carbures d'hydrogène, produisent des corps doués de fonctions chimiques spéciales. Mais la réaction génératrice qui a ainsi donné naissance à un alcool, à un acide, etc., peut en général être répétée une ou plusieurs fois. On

engendre ainsi des composés à *fonctions multiples*, pouvant éprouver plusieurs fois les réactions qui caractérisent cette fonction.

On peut aussi faire subir successivement à un carbure d'hydrogène, directement ou indirectement, deux ou plusieurs des diverses réactions qui donnent naissance à des composés de fonctions différentes, et l'on engendre ainsi un composé à *fonction mixte*, pouvant éprouver les réactions qui caractérisent ces différentes fonctions.

2. Considérons un carbure d'hydrogène, l'hydrure d'éthylène C^4H^6. Nous avons vu qu'une première substitution de H^2O^2 à H^2 donnait naissance à un alcool, l'alcool ordinaire, $C^4H^6O^2$. Mais on peut aussi remplacer $2H^2$ par $2H^2O^2$; on obtient ainsi le glycol $C^4H^6O^4$. On peut mettre en évidence ces relations d'origine dans les formules de ces deux corps :

Hydrure d'éthylène.	$C^4H^2(H^2)(H^2)$.
Alcool ordinaire	$C^4H^2(H^2)(H^2O^2)$.
Glycol	$C^4H^2(H^2O^2)(H^2O^2)$.

L'alcool ordinaire, ainsi que tous les alcools formés par une seule substitution de H^2 à H^2O^2, est dit alcool monoatomique ; le glycol doit être considéré comme deux fois alcool ; il est dit alcool diatomique. Il peut éprouver une fois ou deux fois les diverses réactions qui caractérisent les alcools. Il pourra, par exemple, former avec l'acide chlorhydrique deux éthers, produits, le premier, par la substitution de HCl à H^2O^2, le second, par la substitution de $2HCl$ à $2H^2O^2$:

Glycol monochlorhydrique	$C^4H^2(H^2O^2)(HCl)$.
Glycol dichlorhydrique	$C^4H^2(HCl)(HCl)$.

Le glycol peut ainsi s'unir à deux acides différents et former une série d'éthers où tous les acides peuvent être associés deux à deux ; ex. :

Glycol acétochlorhydrique.	$C^4H^2(HCl)(C^4H^4O^4)$
Glycol acétovalérique.	$C^4H^2(C^4H^4O^4)(C^{10}H^{10}O^4)$, etc.

Les éthers formés par une seule substitution d'un équivalent d'un acide à H^2O^2, tels que le glycol monochlorhydrique, $C^4H^2(H^2O^2)(HCl)$, peuvent éprouver une deuxième substitution analogue ; ils jouent donc en même temps que le rôle d'éther le rôle d'alcools monoatomiques, et nous avons là un premier exemple d'alcools à fonctions mixtes, les *alcools-éthers*.

— Considérons les produits d'oxydation que pourra donner le glycol ; on pourra former des aldéhydes et des acides :

L'aldéhyde glycolique.	$C^4H^2(H^2O^2)(O^2)$.
L'acide glycolique	$C^4H^2(H^2O^2)(O^4)$.
L'aldéhyde oxalique	$C^4H^2(O^2)(O^2)$.
L'acide oxyglycolique ou glyoxylique.	$C^4H^2(O^2)(O^4)$.
L'acide oxalique	$C^4H^2(O^4)O^4$.

Nous avons ici de nouveaux exemples de composés à fonctions multiples, ou à fonctions mixtes.

L'aldéhyde glycolique est un *alcool-aldéhyde;* l'acide glycolique, l'acide corres-

pondant, est un *alcool-acide;* l'aldéhyde oxalique est deux fois aldéhyde; l'acide oxyglycolique est un *aldéhyde-acide;* l'acide oxalique, dernier terme de l'oxydation, est deux fois acide : c'est donc un acide bibasique.

L'acide oxalique peut former, comme les acides minéraux bibasiques, deux sortes de sels, l'un acide, l'autre neutre, dont les formules sont :

$$C^4HMO^8 \qquad C^4M^2O^8.$$

Il peut de même former deux sortes d'éthers :

1° Un éther acide avec un équivalent d'alcool :

L'acide éthyloxalique : $C^4H^4(C^4H^2O^8)$ qui peut jouer le rôle d'acide monobasique, comme les oxalates acides.

2° Un éther neutre avec deux équivalents d'alcool :

L'éther oxalique : $\left.\begin{matrix}C^4H^4\\C^4H^4\end{matrix}\right\}C^4H^2O^8$.

Tels sont les éthers formés par les acides minéraux bibasiques, l'acide sulfurique, par exemple :

L'acide éthylsulfurique ou sulfovinique . . . . . $C^4H^4(S^2H^2O^8)$

L'éther sulfurique neutre. . . . . $\left.\begin{matrix}C^4H^4\\C^4H^4\end{matrix}\right\}S^2H^2O^8$.

L'acide oxalique pourra aussi former deux amides : l'un pouvant jouer le rôle d'acide monobasique :

L'acide oxamique $C^4H^2O^8 + AzH^3 - H^2O^2 = C^4H^3AzO^6$.

L'autre formé par deux équivalents d'ammoniaque :

L'oxamide $C^4H^2O^8 + 2AzH^3 - 2H^2O^2 = C^4H^4Az^2O^4$.

Signalons le nitrile, qui n'est autre chose que le cyanogène :

$$C^4H^2O^8 + 2AzH^3 - 4H^2O^2 = C^4Az^2.$$

— Le glycol pourra éprouver une ou deux substitutions de AzH^3 à H^2O^2; on formera ainsi les deux composés :

$$C^4H^2(H^2O^2)(AzH^3),$$
$$C^4H^2(AzH^3)(AzH^3).$$

Le premier est à la fois alcali primaire et alcool monoatomique, c'est un *alcool-alcali.*

Le second est une diammine primaire susceptible de s'unir avec deux équivalents d'un acide monobasique avec formation d'un sel neutre.

— On pourra aussi former un corps à la fois acide et alcali en substituant successivement O^4 et AzH^3 à chacune des molécules alcooliques du glycol. Telle est la glycollammine : $C^4H^2(O^4)(AzH^3)$, corps susceptible de former des combinaisons à la fois avec les acides et les bases, et qui est un *acide-alcali.*

On pourra enfin obtenir avec le glycol des corps remplissant doublement chacune des fonctions chimiques ou simultanément deux de ces fonctions, celles-ci pouvant être combinées deux à deux de toutes les manières possibles. On voit combien est considérable le nombre de dérivés du glycol, ou plutôt de l'hydrure d'éthylène, car

toutes les substitutions qui leur donnent naissance peuvent être faites d'une manière plus ou moins directe à partir de ce carbure.

Donnons, pour résumer, un exemple de chacun de ces genres de dérivés :

DÉRIVÉS DU GLYCOL.

1° *Fonctions doubles.*

Alcool	glycol.	$C^4H^2(H^2O^2)(H^2O^2)$.
Aldéhyde	aldéhyde oxalique.	$C^4H^2(O^2)(O^2)$.
Acide	acide oxalique.	$C^4H^2(O^4)(O^4)$.
Éther	glycol dichlorhydrique ou chlorure d'éthylène.	$C^4H^2(HCl)(HCl)$.
	glycol diéthylique.	$C^4H^2(C^4H^6O^2)(C^4H^6O^2)$
Alcali	éthylène diammine.	$C^4H^2(AzH^3)(AzH^3)$.
Amide	oxamide.	$C^2H^2(O^4)(O^4) + 2AzH^3 - 2H^2O^2$

2° *Fonctions mixtes.*

Alcool-aldéhyde	aldéhyde glycolique. . . .	$C^4H^2(H^2O^2)(O^2)$
Alcool-acide	acide glycolique.	$C^4H^2(H^2O^2)(O^4)$
Alcool-éther	glycol monochlorhydrique. .	$C^4H^2(H^2O^2)(HCl)$.
	glycol éthylique.	$C^4H^2(H^2O^2)(C^4H^6O^2)$.
Alcool-alcali	. . . .	$C^4H^2(H^2O^2)(AzH^3)$.
Alcool-amide	glycollamide (isomère avec la glycollammine).	$C^4H^2(H^2O^2)(O^4) + AzH^3 - H^2O^2$.
Aldéhyde-acide	acide oxyglycolique.	$C^4H^2(O^2)(O^4)$.
Aldéhyde-éther	. . . .	$C^4H^2(O^2)(HCl)$
		$C^4H^2(O^2)(C^4H^6O^2)$.
Aldéhyde-alcali	. . . .	$C^4H^2(O^2)(AzH^3)$.
Aldéhyde-amide	. . . .	$C^4H^2(O^2)(O^4) + AzH^3 - H^2O^2$.
Acide-éther	. . . .	$C^4H^2(HCl)(O^4)$.
		$C^4H^2(C^4H^6O^2)(O^4)$.
Acide-alcali	glycollammine ou glycocolle.	$C^4H^2(O^4)(AzH^3)$
Acide-amide	acide oxamique.	$C^4H^2(O^4)(O^4) + AzH^3 - H^2O^2$
Éther-alcali	. . . .	$C^4H^2(HCl)(AzH^3)$.
		$C^4H^2(C^4H^6O^2)(AzH^3)$.
Éther-amide	. . . .	$C^4H^2(HCl)(O^4) + AzH^3 - H^2O^2$.
		$C^4H^2(C^4H^6O^2)(O^4) + AzH^3 - H^2O^2$.
Alcali-amide	. . . .	$C^4H^2(AzH^3)(O^4) + AzH^3 - H^2O^2$.

3. C'est à M. Berthelot qu'est due la découverte de la polyatomicité dans les alcools; il a montré en 1854, dans son beau travail sur les éthers de la glycérine, éthers dont quelques-uns constituent les corps gras et qu'il a reproduits synthétiquement, que la glycérine joue le rôle d'un alcool triatomique.

Il a aussi établi la polyatomicité de l'érythrite (alcool tétratomique), de la pinite et de la quercite (alcools pentatomiques), de la mannite et de la dulcite (alcools hexatomiques). Il a montré aussi que les glucoses, composés à fonctions mixtes, sont encore des alcools polyatomiques. La découverte des glycols (alcools diatomiques) a été faite en 1856 par M. Wurtz, qui a donné à la théorie des alcools polyatomiques un nouv au développement.

4. Il est facile de concevoir que les dérivés des alcools polyatomiques, dérivés produits dans nos laboratoires, ou prévus par la théorie, et dont il serait facile de réaliser la synthèse, doit augmenter extrêmement vite à mesure que l'ordre de l'atomicité de l'alcool s'élève.

Soit, par exemple, l'hydrure de propylène C^6H^8. Ce carbure peut éprouver trois substitutions successives qui donnent naissance à trois alcools monoatomique, diatomique, triatomique :

Hydrure de propylène.	$C^6H^8 = C^6H^2(H^2)(H^2)(H^2)$.
Alcool propylique.	$C^6H^8O^2 = C^6H^2(H^2)(H^2)(H^2O^2)$.
Propylglycol.	$C^6H^8O^4 = C^6H^2(H^2)(H^2O^2)(H^2O^2)$.
Glycérine.	$C^6H^8O^6 = C^6H^2(H^2O^2)(H^2O^2)(H^2O^2)$.

Considérons les éthers que peuvent donner ces trois alcools avec les trois hydracides.

L'alcool propylique en donnera 3 :

$C^6H^6(HCl)$,
$C^6H^6(HBr)$,
$C^6H^6(HI)$.

Le propylglycol en donnera 9 : dont trois joueront le rôle d'alcools monoatomiques :

$C^6H^4(H^2O^2)(HCl)$,
$C^6H^4(H^2O^2)(HBr)$,
$C^6H^4(H^2O^2)(HI)$,

et dont les six autres seront formés par deux équivalents d'acides identiques :

$C^6H^4(HCl)(HCl)$,
$C^6H^4(HBr)(HBr)$,
$C^6H^4(HI)(HI)$,

ou différents :

$C^6H^4(HCl)(HBr)$,
$C^6H^4(HCl)(HI)$,
$C^6H^4(HBr)(HI)$.

La glycérine en donnera 19, dont trois joueront le rôle d'alcools diatomiques :

$C^6H^2(H^2O^2)(H^2O^2)(HCl)$,
$C^6H^2(H^2O^2)(H^2O^2)(HBr)$,
$C^6H^2(H^2O^2)(H^2O^2)(HI)$;

six joueront le rôle d'alcools monoatomiques :

$$C^6H^2(H^2O^2)(HCl)(HCl),$$
$$C^6H^2(H^2O^2)(HBr)(HBr),$$
$$C^6H^2(H^2O^2)(HI)(HI),$$
$$C^6H^2(H^2O^2)(HCl)(HBr),$$
$$C^6H^2(H^2O^2)(HCl)(HI),$$
$$C^6H^2(H^2O^2)(HBr)(HI);$$

dix seront formés par trois équivalents d'acides identiques ou différents :

$$C^6H^2(HCl)(HCl)(HCl),$$
$$C^6H^2(HBr)(HBr)(HBr),$$
$$C^6H^2(HI)(HI)(HI),$$
$$C^6H^2(HCl)(HCl)(HBr),$$
$$C^6H^2(HCl)(HCl)(HI),$$
$$C^6H^2(HCl)(HBr)(HBr),$$
$$C^6H^2(HBr)(HBr)(HI),$$
$$C^6H^2(HCl)(HI)(HI),$$
$$C^6H^2(HBr)(HI)(HI),$$
$$C^6H^2(HCl)(HBr)(HI).$$

Si l'on fait entrer en jeu les divers acides de la chimie minérale et organique, on voit qu'on pourra former une série indéfinie d'éthers de la glycérine.

Le nombre des éthers que peuvent former les alcools tétratomiques, pentatomiques, hexatomiques, est bien plus considérable encore.

Il en sera de même des divers dérivés à fonctions multiples et à fonction mixte donnés par les alcools polyatomiques. Donnons quelques exemples de ces dérivés de la glycérine ou mieux de l'hydrure de propylène :

Hydrure de propylène	$C^6H^2(H^2)(H^2)(H^2)$
Glycérine.	$C^6H^2(H^2O^2)(H^2O^2)(H^2O^2)$
Alcool diatomique, acide monobasique. . . .	$C^6H^2(H^2O^2)(H^2O^2)(O^4)$
Alcool monoatomique, acide bibasique	$C^6H^2(H^2O^2)(O^4)(O^4)$
Acide tribasique.	$C^6H^2(O^4)(O^4)(O^4)$
Éther, acide bibasique..	$C^6H^2(HCl)(O^4)(O^4)$
Alcool diatomique, alcali	$C^6H^2(H^2O^2)(H^2O^2)(AzH^3)$
Alcool monoatomique, alcali diacide.	$C^6H^2(H^2O^2)(AzH^3)(AzH^3)$
Acide bibasique, alcali.	$C^6H^2(O^4)(O^4)(AzH^3)$
Alcool, acide, alcali.	$C^6H^2(H^2O^2)(O^4)(AzH^3)$

. . . .
. . . .

5. Les formules rationnelles que nous avons exposées sont celles dont on fera usage dans le cours de cet ouvrage. Nous adopterons aussi la classification proposée dès 1860 par M. Berthelot, fondée sur les fonctions chimiques des composés organiques, et nous étudierons successivement les carbures d'hydrogène, les alcools et les éthers, les aldéhydes, les acides, les alcalis, les radicaux métalliques composés et les amides.

« Cette division fondamentale représente la formation méthodique et la synthèse progressive des composés organiques à partir des corps simples. Elle permet de formuler les lois générales de composition, les procédés généraux de formation et de réaction, avec plus de clarté et de simplicité, à mon avis, qu'aucune division fondée sur des principes différents. En un mot, je la regarde comme plus nette et plus propre à l'enseignement que la classification par séries homologues, proposée par Gerhardt en 1844, ou bien encore la classification établie sur l'histoire séparée de chaque série organique, présentée comme un ensemble homogène et dérivé d'un même corps principal, classification qui est en faveur dans la plupart des ouvrages les plus récents. » (Berthelot, *Chimie organique.*)

Les formules rationnelles peuvent être employées dans deux buts différents. Elles peuvent être la traduction soit d'une hypothèse sur la constitution des corps, soit plus simplement de l'équation génératrice qui représente la production de ces derniers. C'est vers ce dernier but que nous tendrons d'une façon presque exclusive, nous écartant systématiquement des hypothèses, lorsque ces hypothèses ne constituent pas une méthode scientifique pour arriver à la découverte de vérités nouvelles, mais ne sont qu'une spéculation métaphysique.

Il est utile cependant d'expliquer ici, dans un rapide aperçu, les formules différentes de celles dont nous ferons usage, et qui sont employées par un grand nombre de chimistes.

§ 3.

Radicaux composés.

1. A la suite de ses travaux exécutés en 1827 sur les éthers composés, Dumas a rapproché la constitution de ces éthers de celle des sels ammoniacaux, le gaz oléfiant y jouant un rôle analogue à celui de l'ammoniaque dans ces derniers. C'est ainsi que l'éther chlorhydrique et le chlorhydrate d'ammoniaque sont formés par l'union de l'acide chlorhydrique avec l'éthylène d'une part, l'ammoniaque de l'autre :

$$C^4H^4 + HCl = C^4H^4(HCl),$$
$$AzH^3 + HCl = AzH^3(HCl).$$

Il en est de même de l'éther azotique et de l'azotate d'ammoniaque :

$$C^4H^4 + AzO^5HO = C^4H^4(AzO^5HO),$$
$$AzH^3 + AzO^5HO = AzH^3(AzO^5HO),$$

et de tous les éthers formés par les acides minéraux, oxacides ou hydracides, par les acides organiques.

2. A cette théorie, qui a été confirmée et complétée par les expériences synthétiques de M. Berthelot, Berzélius en opposa une autre ; il introduisit dans la chimie organique les théories dualistiques de Lavoisier, qui régnaient à cette époque d'une façon absolue en chimie minérale. Il compara les éthers composés de l'alcool aux sels métalliques formés par les oxydes métalliques de formule MO, le métal M y étant remplacé par un radical composé formé de carbone et d'hydrogène, C^4H^5,

auquel Liebig a donné le nom d'*éthyle*. Gerhardt désigne ces radicaux composés sous le nom de *résidus*; ce sont les portions des corps qui restent intactes dans une série de réactions.

Dans cette théorie, l'éthyle peut, comme les métaux, se combiner avec l'hydrogène pour former un carbure d'hydrogène, avec l'oxygène pour former un oxyde, au chlore au brome et à l'iode pour former des chlorure, bromure, iodure; l'oxyde peut former un hydrate analogue à l'hydrate de potasse KOHO, ou se combiner par simple addition avec les acides oxygénés en formant des éthers qui ne sont autre chose que des sels dans lesquels la base métallique MO est remplacée par l'oxyde d'éthyle, ou dans lesquels, dans la théorie unitaire en usage aujourd'hui, l'éthyle se substitue à un équivalent d'hydrogène.

On obtient ainsi :

L'hydrure d'éthylène (hydrure d'éthyle). . .	$(C^4H^5)H$.
L'éther ordinaire ou oxyde d'éthyle.	$[(C^4H^5)O]^2$.
L'éther chlorhydrique ou chlorure d'éthyle. .	$(C^4H^5)Cl$.
L'éther bromhydrique ou bromure d'éthyle. .	$(C^4H^5)Br$.
L'éther iodhydrique ou iodure d'éthyle. . . .	$(C^4H^5)I$.
L'alcool ou hydrate d'oxyde d'éthyle.	$(C^4H^5)O.HO$.
L'éther azotique, ou azotate d'éthyle. . . .	$(C^4H^5)O.AzO^5 = AzO^6(C^4H^5)$.
L'acide éthylsulfurique ou sulfate acide d'éthyle	$(C^4H^5)O.HO.S^2O^6 = S^2O^8H(C^4H^5)$.
L'éther sulfurique neutre ou sulfate neutre d'éthyle.	$[(C^4H^5)O]^2S^2O^6 = S^2O^8(C^4H^5)^2$.
L'éther acétique ou acétate d'éthyle.	$(C^4H^5)O.C^4H^3O^3 = C^4H^3(C^4H^5)O^4$.

Cette théorie a été adoptée aujourd'hui par la plupart des chimistes. Cependant ces formules ne nous paraissent pas représenter aussi nettement que les formules que nous avons exposées, la formation de l'éther ordinaire et des éthers mixtes par l'action réciproque de deux alcools identiques ou différents sous l'influence de l'acide sulfurique, ni la formation des éthers composés par l'action des acides sur l'alcool. C'est ainsi que la formation de l'éther chlorhydrique par l'action de l'acide chlorhydrique sur l'alcool est représentée par l'équation

$$(C^4H^5)O.HO + HCl = (C^4H^5)Cl + H^2O^2.$$

Nous préférons une équation qui représente d'une manière plus exacte la substitution de l'acide chlorhydrique HCl à l'eau H^2O^2, substitution qui se fait réellement :

$$C^4H^4(H^2O^2) + HCl = C^4H^4(HCl) + H^2O^2.$$

La théorie de Berzélius et de Liebig a l'inconvénient de faire entrer en jeu dans les réactions des radicaux composés qui n'ont pas une existence réelle; car s'il est vrai que l'on connaît le carbure C^8H^{10}, qui n'est autre chose que l'hydrure de butylène, et qui n'a rien de commun avec les composés éthyliques, le carbure C^4H^5, d'une condensation moitié moindre, n'a jamais pu être obtenu. Il est vrai que les atomistes admettent que les corps comme l'hydrogène H, le chlore Cl, etc., n'existent pas à l'état de liberté, mais seulement dans un état de condensation.

C'est en vain que pour faire admettre la possibilité de l'existence des radicaux composés hypothétiques, on invoque certains corps réels, auxquels on attribue le rôle de radicaux composés, tels que le cyanogène de Gay-Lussac, le cacodyle de Bunsen. Cette façon de considérer le cyanogène et le cacodyle, qui peut être excellente du reste pour exposer l'histoire de leurs dérivés, n'est-elle pas purement arbitraire, et tout corps non saturé ne se comporte-t-il pas de même dans les réactions d'addition, et ne peut-il pas être considéré, au même titre, comme un radical composé? Nous n'admettrons pas ce rapprochement entre le cyanogène, le cacodyle ou tout autre corps non saturé pouvant entrer en combinaison par voie d'addition, et entre l'éthyle, les radicaux oxygénés que nous allons rencontrer plus bas, tels que l'acétyle, le benzoyle, et ceux que l'on fait entrer aujourd'hui dans les formules atomiques, tels que l'oxhydryle, le formyle, le carboxyle, l'amidogène. Les premiers existent, les seconds ne sont que des hypothèses, hypothèses que l'on doit commencer à craindre de ne voir se réaliser jamais.

Elles apportent, à notre avis, dans la science une complication inutile, et nous préférons de beaucoup des formules qui représentent immédiatement les réactions principales qui donnent naissance aux divers composés, dans lesquelles on ne considère que des corps qui possèdent une existence réelle, et qui entrent réellement en jeu dans la production de ces composés.

3. *Radicaux oxygènes.* — Pour terminer cette partie relative à l'hypothèse des radicaux composés, et à leur introduction dans les formules, il faut encore citer l'hypothèse de Wœhler et Liebig, sur la constitution de l'essence d'amandes amères, de l'acide benzoïque et de leurs dérivés, hypothèse qui, après avoir été combattue par Berzélius, fut reprise plus tard et généralisée par Williamson et par Gerhardt.

Elle consiste à admettre l'existence de radicaux composés oxygénés qui, de même que l'éthyle et les radicaux du même genre, n'existent pas réellement, et qui jouent un rôle analogue dans les réactions.

Wœhler et Liebig ont désigné le radical de l'essence d'amandes amères sous le nom de benzoyle, et lui ont assigné pour formule $C^{14}H^5O^2$; ce radical peut, comme l'éthyle, se combiner avec l'hydrogène, le chlore, l'oxygène, et l'oxyde qu'il forme avec ce dernier peut former un hydrate.

Tels sont, d'après Wœhler et Liebig :

L'hydrure de benzoyle (essence d'amandes amères). . .	$C^{14}H^5O^2.H$.
Le chlorure de benzoyle.	$C^{14}H^5O^2.Cl$.
L'oxyde de benzoyle (acide benzoïque anhydre)	$C^{14}H^5O^2.O$.
L'hydrate d'oxyde de benzoyle (acide benzoïque). . . .	$C^{14}H^5O^2.O.HO$.

Nous nous abstiendrons encore de cette hypothèse, et nous considérerons, ce qui est conforme aux réactions qui se produisent réellement, l'essence d'amandes amères, $C^{14}H^6O^2$, comme l'aldéhyde de l'alcool benzylique $C^{14}H^8O^2$, et l'acide benzoïque comme l'acide correspondant susceptible, comme les acides organiques monobasiques, de donner un chlorure acide et un anhydride par substitution de HCl et de $C^{14}H^6O^4$ à H^2O^2.

Toluène.	$C^{14}H^{6}(H^{2}$.
Alcool benzylique.	$C^{14}H^{6}(H^{2}O^{2})$.
Aldéhyde benzylique (essence d'amandes amères).	$C^{14}H^{6}(O^{2})$.
Acide benzoïque.	$C^{14}H^{6}(O^{4})$.
Acide benzoïque anhydre.	$C^{14}H^{4}O^{2}(C^{14}H^{6}O^{4})$.
Chlorure benzoïque.	$C^{14}H^{4}O^{2}(HCl)$.

L'alcool benzylique, l'aldéhyde benzylique, l'acide benzoïque et ses dérivés peuvent en effet être obtenus en partant du toluène au moyen de réactions générales.

§ 4.

Notation typique.

1. L'hypothèse des radicaux composés fut l'origine d'une nouvelle évolution dans les théories chimiques. Nous voulons parler de la théorie des types chimiques, théorie qui a été fondée par plusieurs travaux célèbres, qui s'est développée en se modifiant et que Gerhardt a généralisée. Cette théorie, ainsi que Gerhardt l'a comprise, consiste à rassembler les composés chimiques dans un petit nombre de groupes ; les corps contenus dans chacun de ces groupes peuvent du reste être tout à fait différents par leur fonction et leurs propriétés : leur seul point de ressemblance consiste dans la forme de leur formule. Le composé qui, dans chacun de ces groupes, a la formule la plus simple, en est considéré comme le type.

Ainsi que nous l'avons dit, Gerhardt n'avait pas été le premier à concevoir cette idée ; mais on n'avait au début regardé comme appartenant à un même type que des composés présentant non seulement des ressemblances de formules, mais semblables aussi par leurs propriétés. Nous allons voir comment cette classification s'est complétée, tout en devenant de plus en plus superficielle.

2. En 1839, M. Dumas découvrit l'acide trichloracétique, et montra que cet acide dérive de l'acide acétique par la substitution de trois équivalents de chlore à trois équivalents d'hydrogène :

Acide acétique.	$C^{4}H^{4}O^{4}$.
Acide trichloracétique . . .	$C^{4}HCl^{3}O^{4}$.

Ces deux corps, qui contiennent un même nombre d'équivalents de carbone, d'oxygène et d'hydrogène ou de chlore, sont tous deux des acides monobasiques ; ils forment des sels et des dérivés tout à fait comparables ; le chlore y joue le même rôle que l'hydrogène, ainsi que l'a établi M. Dumas, triomphant des objections de Berzélius qui y voyait un obstacle à ses théories. Berzélius, en effet, se refusait à admettre qu'un élément électro-positif tel que le chlore pût jouer le même rôle qu'un élément électro-négatif tel que l'hydrogène ; il admit que dans les produits de substitution chlorés, le chlore jouait le même rôle que l'oxygène. Pour lui l'acide acétique était l'hydrate du trioxyde d'un radical hydrocarboné $C^{4}H^{3}$, soit $(C^{4}H^{3})O^{3}.HO$; l'acide trichloracétique était l'hydrate d'une combinaison binaire de sesquioxyde de carbone $C^{2}O^{3}$ (acide oxalique anhydre) et de sesquichlorure de car-

bone C^2Cl^3, soit $(C^2O^3.C^2Cl^3)HO$. Il assigna de même aux divers composés chlorés connus à cette époque, une constitution fort complexe. On voit que les idées préconçues de Berzélius sur son système électro-chimique et sur le système dualistique l'entraînèrent à attribuer une constitution tout à fait différente à des corps si voisins l'un de l'autre par leurs propriétés[1].

M. Dumas fit voir que ces deux corps appartiennent à un même type chimique. Il en est de même des deux autres acides acétiques chlorés découverts plus tard et qui forment avec l'acide acétique et l'acide trichloracétique la série suivante :

Acide acétique.	$C^4H^4O^4$.
— monochloracétique. . .	$C^4H^3ClO^4$.
— bichloracétique. . . .	$C^4H^2Cl^2O^4$.
— trichloracétique.. . . .	$C^4HCl^3O^4$.

Ce fait de la substitution du chlore à l'hydrogène avait été découvert peu de temps auparavant par Laurent, dans son étude des dérivés chlorés de la naphtaline, à la suite de laquelle il avait imaginé sa théorie des *noyaux;* mais l'idée de l'équivalence de l'hydrogène et du chlore dans les combinaisons organiques, ne s'était pas présentée avec netteté dans son esprit.

Regnault avait aussi déjà montré, dans son étude des composés chlorés de substitution dérivés de la liqueur des Hollandais et de l'éther chlorhydrique, que ces substitutions du chlore à l'hydrogène ne détruisent pas la structure moléculaire des composés organiques.

2. Ces premiers faits sont des exemples de substitutions qui se produisent réellement, et dans lesquelles entrent en jeu des corps existant réellement. On ne tarda pas à attribuer aux radicaux composés cette propriété que possède le chlore de se substituer à l'hydrogène.

Ce fut à la suite de la belle découverte des ammoniaques composées, par M. Wurtz, et des ammoniaques secondaires, tertiaires et quaternaires, par M. Hofmann. Ces corps, doués de propriétés basiques comme l'ammoniaque, et s'en rapprochant par leurs réactions et par leurs propriétés, furent considérés comme résultant de la substitution à l'hydrogène des radicaux hydrocarbonés tels que l'éthyle. Les ammoniaques composées et l'ammoniaque furent donc considérées comme formant un même groupe de composés; l'ammoniaque fut regardée comme le *type* de ces composés :

$$\left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az \qquad \left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az \qquad \left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ H \end{matrix}\right\} Az \qquad \left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\} Az$$

Ammoniaque. Éthylammine. Diéthylammine. Triéthylammine.

$$\left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^2H^3 \\ C^6H^7 \end{matrix}\right\} Az$$

Éthylméthylpropylammine.

1. Berzélius chercha ultérieurement à rapprocher la formule de l'acide acétique de celle qu'il avait attribuée à celle de l'acide trichloracétique, et il lui attribua la formule $(C^2O^3.C^2H^3)HO$; d'après cette formule l'acide trichloracétique ne diffère de l'acide acétique que par la substitution de Cl^3 à H^3, et l'hypothèse de Berzélius n'a d'autre résultat que de compliquer inutilement les formules de ces deux corps.

3. Jusqu'ici les composés rangés dans un même groupe, composés qui diffèrent par des substitutions à l'hydrogène de corps existant réellement ou de radicaux hypothétiques, sont comparables entre eux par leur fonction chimique et par leurs propriétés.

Williamson en 1851, à la suite de ses travaux sur les éthers, commença à réunir dans un même groupe des composés fort différents; il prit l'eau pour type de ces composés

On peut en effet, dans la formule de l'eau,

$$\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O^2,$$

remplacer un ou deux équivalents d'hydrogène par un métal, un oxyde, un radical hydrocarboné tel que l'éthyle, ou oxygéné tel que le benzoyle. On obtiendra ainsi la potasse hydratée ou anhydre,

$$\left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\} O^2 \qquad \left.\begin{matrix} K \\ K \end{matrix}\right\} O^2.$$

Ce rapprochement entre l'eau, l'oxyde de potassium et la potasse hydratée avait déjà été fait par Laurent.

On obtient de même l'alcool et l'éther par la substitution d'un ou de deux éthyles :

$$\left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ H \end{matrix}\right\} O^2 \qquad \left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\} O^2 ;$$

l'acide azotique et l'azotate de potasse par l'introduction de l'acide hypoazotique AzO^4 :

$$\left.\begin{matrix} AzO^4 \\ H \end{matrix}\right\} O^2 \qquad \left.\begin{matrix} AzO^4 \\ K \end{matrix}\right\} O^2;$$

l'acide acétique et l'acétate de potasse par l'introduction d'un radical oxygéné, l'acétyle $C^4H^3O^2$:

$$\left.\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ H \end{matrix}\right\} O^2 \qquad \left.\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ K \end{matrix}\right\} O^2;$$

l'éther acétique par la substitution simultanée de l'éthyle et de l'acétyle :

$$\left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^4H^3O^2 \end{matrix}\right\} O^2.$$

Supposons que l'on substitue deux acétyles à deux équivalents d'hydrogène, on obtient la formule

$$\left.\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ C^4H^3O^2 \end{matrix}\right\} O^2,$$

qui n'est autre chose que la formule de l'acide acétique anhydre $(C^4H^3O^3)^2$. Williamson a même prévu par ces jeux de formule l'existence de ce corps qui fut ensuite découvert par Gerhardt (1), ce qui montre que des hypothèses superficielles

1. Gerhardt en avait d'abord nié lui-même l'existence.

et sans grande valeur scientifique peuvent, lorsqu'elles coïncident avec plusieurs faits exacts, conduire à des vérités nouvelles; mais il faut se hâter de rejeter ces hypothèses, une fois qu'on en a tiré les résultats qu'elles peuvent donner.

Ainsi qu'on le voit, les composés divers, réunis par Williamson dans le type eau, présentent des propriétés fort différentes, et la classification qu'il a introduite est loin de présenter les caractères d'une classification naturelle.

4. Gerhardt, adoptant les idées de Williamson, les a encore généralisées, et il a créé un nouveau type, le type hydrogène,

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$$

dans lequel il fit rentrer les corps simples tels que le chlore, dont la molécule est supposée, dans le système atomique, formée par l'union de deux atomes :

$$\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}$$

et les corps composés formés par l'union de deux atomes ou de deux radicaux, tels que : l'acide chlorhydrique et les chlorures métalliques :

$$\left.\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right\} \qquad \left.\begin{matrix}Cl\\M\end{matrix}\right\}$$

l'hydrure d'éthylène et l'éther chlorhydrique (hydrure d'éthyle et chlorure d'éthyle) :

$$\left.\begin{matrix}C^4H^5\\H\end{matrix}\right\} \qquad \left.\begin{matrix}C^4H^5\\Cl\end{matrix}\right\}$$

l'aldéhyde, le chlorure acétique (chlorure d'acétyle) découvert par Gerhardt :

$$\left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\H\end{matrix}\right\} \qquad \left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\Cl\end{matrix}\right\}$$

etc.

Gerhardt fit aussi entrer dans le type ammoniaque, qui ne renfermait que l'ammoniaque et les ammoniaques composées : une classe de corps différents, les amides, qui, d'après lui, ne différaient des ammoniaques composées que par la nature du radical qui entre dans leur constitution. Ce radical est oxygéné pour les amides :

$$\left.\begin{matrix}C^4H^5\\H\\H\end{matrix}\right\} Az \qquad \left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\H\\H\end{matrix}\right\} Az$$

Éthylammine. Acétamide.

Le radical de l'acétamide est, comme on le voit, l'acétyle.

5. Aux trois types précédents, hydrogène $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$, eau $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} O^2$, ammonia l $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} Az$,

M. Kékulé en a ajouté un quatrième. Dans un mémoire sur les radicaux, il admit que le carbone, $\text{C} = 12$, est un élément tétratomique, c'est-à-dire susceptible de se com-

biner à quatre atomes d'hydrogène, de chlore, etc., ou à autant de radicaux composés. Les combinaisons ainsi formées ont pour type le formène :

$$\left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} C$$

Tel est le chloroforme :

$$\left.\begin{matrix} H \\ Cl \\ Cl \\ Cl \end{matrix}\right\} C.$$

6. Tels sont les quatre types fondamentaux auxquels on a essayé de rattacher les diverses combinaisons des éléments. De cette conception des types est née l'idée de l'atomicité, qui domine le système atomique, en faveur aujourd'hui auprès d'un grand nombre de chimistes, et qui consiste à admettre que certains éléments ou radicaux appelés *diatomiques*, *triatomiques*, *tétratomiques*, peuvent jouer dans une combinaison le même rôle que deux, trois ou quatre éléments ou radicaux, tels que l'hydrogène ou l'éthyle, que l'on dit être *monoatomiques*.

Les substitutions des éléments et des radicaux mono, bi, tri, tétratomiques, que l'on peut produire dans ces divers types, permettent de rendre compte des diverses réactions.

Dans cette théorie des types, ainsi que dans la théorie atomique actuelle, la réaction de deux corps simples l'un sur l'autre, tels que le chlore et l'hydrogène, avec production d'acide chlorhydrique, devient un phénomène complexe ; les deux molécules de chlore et d'hydrogène se dédoublent avant d'entrer en combinaison, et il se produit une double décomposition :

$$\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\}$$

Il en est de même, du reste, pour toutes les combinaisons directes. Nous préférons les équations beaucoup plus simples employées dans la théorie des équivalents, et qui représentent une addition pure et simple :

$$H + Cl = HCl.$$

Nous nous abstiendrons aussi de faire intervenir les radicaux hypothétiques dans les équations.

« Ce système ingénieux offre pourtant l'inconvénient de mettre perpétuellement sous les yeux des êtres fictifs, sur lesquels on s'habitue à raisonner, et qui finissent par prendre dans l'esprit la place des corps véritables et réellement existants. Développé peu à peu dans les écrits des chimistes contemporains, il en est venu à une complication et à un arbitraire tels, qu'il est souvent plus difficile de remonter des radicaux aux corps réels, que de faire intervenir directement ceux-ci dans les réactions. » (Berthelot, *Chimie organique*.)

7. Ajoutons, pour compléter cette théorie, que l'on ne tarda pas, pour pouvoir représenter la composition de certains corps, à imaginer les *types condensés* (Williamson) formés par l'union de deux molécules identiques, dans lesquelles on a substitué un radical diatomique tel que le sulfuryle, et qui soude ces deux molécules primitives.

Tel est l'acide sulfurique :

$$\left.\begin{matrix} H \\ (SO^2)'' \\ H \end{matrix}\right\} \Theta^2 \text{ (1)} \quad \text{ou} \quad \left.\begin{matrix} (S\Theta^2)'' \\ H^2 \end{matrix}\right\} \Theta^2,$$

qui se rapporte au type eau condensée :

$$\begin{matrix} \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} \Theta \\ \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} \Theta \end{matrix} \quad \text{ou} \quad \left.\begin{matrix} H^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} \Theta^2,$$

le radical $S\Theta^2$ pouvant jouer le même rôle que 2H.

Les deux molécules saturées qui peuvent ainsi être soudées par la substitution d'un radical polyatomique peuvent être différentes ; on a alors un *type mixte* (Odling).

Tel est l'acide chlorosulfurique,

$$\left.\begin{matrix} H \\ (S\Theta^2)'' \\ Cl \end{matrix}\right\} \Theta$$

qui se rapporte au type mixte :

$$\begin{matrix} \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} \Theta \\ \left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\} \end{matrix}$$

§ 5.

Notation atomique.

1. Nous avons vu (p. 49) comment l'hypothèse d'Avogadro et d'Ampère, qui suivit la découverte par Gay-Lussac des lois des combinaisons gazeuses, conduisit en 1811 un grand nombre de chimistes à doubler les équivalents d'un certain nombre de corps simples, et à considérer les équivalents ainsi modifiés comme représentant le poids de leurs atomes. Mais cette considération n'apporterait qu'un changement peu important dans la notation chimique. Il existe une différence beaucoup plus essentielle entre la notation atomique et la notation en équivalents ; cette différence est causée par l'idée de l'atomicité, idée introduite dans la science, ainsi que nous l'avons dit à la suite de la conception des types chimiques.

1. $S = 32$
$\Theta = 16$

Dans ces quatre types :

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} \qquad \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta^{1} \qquad \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az \qquad \left.\begin{matrix}H\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}\text{Ɛ}$$

Hydrogène. Eau. Ammoniaque. Formène.

nous voyons l'oxygène Θ se combiner avec deux atomes d'hydrogène, l'azote avec trois, le carbone avec quatre. On a été conduit à faire entrer dans les formules chacun de ces corps avec son *atomicité* propre, l'hydrogène ainsi que le chlore, etc., étant considéré comme monoatomique, c'est-à-dire susceptible de se combiner avec un atome, l'oxygène ainsi que le soufre, etc., l'azote, le carbone, étant considérés comme diatomique, triatomique, tétratomique, c'est-à-dire susceptible de se combiner avec deux, trois, quatre atomes monoatomiques.

Chacun de ces atomes présente des points d'attache dont le nombre varie suivant l'atomicité, ce que l'on peut représenter de la sorte :

$$\underset{|}{H} \qquad \overset{|}{\underset{|}{\Theta}} \qquad \overset{\diagdown\ \diagup}{\underset{|}{Az}} \qquad -\overset{|}{\underset{|}{\text{Ɛ}}}-$$

à chaque point d'attache peut se fixer un atome monoatomique, ou bien un atome diatomique peut se fixer à deux points d'attache, etc. Un atome polyatomique qui se fixe à un autre atome peut lui-même fixer d'autres atomes, ce qui produit de la sorte une *chaîne latérale*.

Les mêmes considérations s'appliquent aux radicaux, dont l'atomicité peut se déduire du nombre des atomes qui les constituent, de leur nature et de leur arrangement.

On admit d'abord, avec M. Kékulé, qu'un corps simple ou composé ne pouvait exister à l'état isolé sans que toutes ses atomicités soient satisfaites, hypothèse qui paraît tout d'abord contradictoire avec la loi des proportions multiples, qui nous montre qu'un même élément peut former, en s'unissant avec un autre, plusieurs composés.

M. Kékulé a cherché à expliquer cette contradiction en doublant les formules de certains corps non saturés, ou en admettant que certaines combinaisons sont différentes, des vraies combinaisons atomiques (combinaisons moléculaires), ou bien enfin en admettant que certains gaz peuvent se détendre, de manière à occuper un volume double de celui qu'ils devraient occuper.

M. Frankland supposa que les atomicités disponibles d'un même corps pouvaient se saturer l'une l'autre, comme la figure suivante le montre pour l'azote qui peut jouer le rôle d'un élément pentatomique, triatomique et monoatomique :

$$-\overset{|}{\underset{\diagup\ \diagdown}{Az}}- \qquad -\overset{|}{Az}- \qquad Az-$$

Azote : pentatomique. triatomique. monoatomique.

1. $\Theta = 16$
$\text{Ɛ} = 12$

l'atomicité d'un corps étant ainsi assujettie seulement à rester toujours paire ou impaire pour un même élément, ce qui n'est pas vérifié dans certains cas.

Ces diverses hypothèses sont compliquées, et ne s'appliquent pas à la généralité des cas. La majorité des atomistes admettent aujourd'hui, avec M. Wurtz, l'hypothèse des atomicités relatives qui consiste à admettre que l'atomicité d'un élément est variable et peut être paire ou impaire. La loi de l'atomicité ainsi réduite est bien voisine de la loi des proportions multiples[1]. Dans les composés organiques divers, le carbone est considéré comme tétratomique, l'azote comme triatomique.

2. Considérons le carbone; c'est un élément tétratomique, c'est-à-dire que l'expérience n'a pas permis de combiner à un atome de carbone plus de 4 atomes d'hydrogène, de chlore, etc. Voyons quelles sont les combinaisons de divers genres que l'on pourra former avec un ou plusieurs atomes de carbone; et comment on peut supposer que les diverses fonctions chimiques peuvent résulter de ces combinaisons.

3. *Carbures.* — Soit le formène CH^4; il est formé par 1 atome de carbone, élément tétratomique saturé par 4 atomes d'hydrogène, élément monoatomique. On peut le représenter par la formule :

$$\begin{array}{c} H \\ | \\ H - C - H \\ | \\ H \end{array}$$

Supposons qu'on enlève un atome d'hydrogène au formène, il restera CH^3; c'est le méthyle, radical monoatomique; le formène peut être considéré comme l'hydrure de méthyle :

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ H \end{array}$$

Supposons que deux atomes de carbone se soudent l'un à l'autre, ils perdront ainsi chacun une atomicité; il en restera donc six à satisfaire. On pourra donc fixer sur ces deux atomes de carbone six atomes d'hydrogène; on produira ainsi l'hydrure d'éthyle (hydrure d'éthylène) C^2H^6 :

$$\begin{array}{c} H \\ | \\ H - C - H \\ | \\ H - C - H \\ | \\ H \end{array}$$

formule que l'on peut écrire :

$$C^2H^5 - H \quad \text{ou} \quad \begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CH^3. \end{array}$$

On obtiendra de même l'hydrure de propyle (hydrure de propylène) C^3H^8 avec trois atomes de carbone :

1. Ces considérations ont été développées par M. Berthelot dans la *Synthèse chimique*.

$$\begin{array}{c} H \\ | \\ H - C - H \\ | \\ H - C - H \\ | \\ H - C - H \\ | \\ H \end{array}$$

que l'on peut écrire :

$$C^3H^7 - H \quad \text{ou} \quad \begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^3 \end{array}$$

L'hydrure de butyle (hydrure de butylène) C^4H^{10} sera formé par quatre atomes de carbone :

$$\begin{array}{c} H \\ | \\ H - C - H \\ | \\ H - C - H \\ | \\ H - C - H \\ | \\ H - C - H \\ | \\ H \end{array}$$

que l'on peut écrire :

$$C^4H^9 - H \quad \text{ou} \quad \begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^3. \end{array}$$

On admet que des cas d'isomérie puissent se produire suivant l'arrangement des molécules :

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^3 \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ H - C - CH^3 \\ | \\ CH^3 \end{array}$$

Chaîne continue. — Chaîne latérale.

Nous préférerons expliquer les isoméries des carbures d'hydrogène par la nature des carbures réels qui entrent dans leur composition et par l'ordre dans lesquels on combine ces carbures.

Citons encore quelques exemples dans les carbures non saturés, de la série de l'éthylène :

Éthylène : $\begin{array}{c} CH^2 \\ \| \\ CH^2 \end{array}$ [1] Propylène : $\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CH \\ \| \\ CH^2 \end{array}$

1. On admet que les deux atomes de carbone échangent deux atomicités, pour expliquer l'existence, à l'état de liberté, de l'éthylène, corps non saturé.

Amylènes :

$$\begin{matrix} CH^3 & CH^2 \\ | & \| \\ CH^2 & CH \\ | & | \\ CH & CH^2 \\ \| & | \\ CH & CH^2 \\ | & | \\ CH^3 & CH^3 \end{matrix} \qquad \begin{matrix} & CH^3 & \\ & | & \\ H - & C & - CH^3 \\ & | & \\ & CH & \\ & \| & \\ & CH^2 & \end{matrix} \qquad \begin{matrix} CH^3 & \\ | & \\ CH^2 & \\ | & \\ C & - CH^3 \\ \| & \\ CH^2 & \end{matrix} \quad \text{etc.}$$

Chaînes continues. Chaînes latérales.

4. *Alcools*. — Les alcools sont considérés comme résultant de la substitution dans un hydrocarbure de un ou plusieurs atomes d'hydrogène par une ou plusieurs molécules d'un radical composé OH, désigné sous le nom d'*oxhydryle*. C'est le radical monoatomique obtenu en enlevant un atome d'hydrogène à l'eau H^2O. On distingue les alcools primaires, secondaires et tertiaires, en admettant que l'oxhydryle est contenu dans un des groupes suivants :

$$CH^2.OH \qquad CH.OH \qquad COH,$$

groupes dans lesquels une, deux ou trois atomicités sont saturées par des groupes hydrocarbonés. Ces formules rendent compte de l'impossibilité de transformer les alcools secondaires et tertiaires en acides renfermant le même nombre d'atomes de carbone. Dans un alcool secondaire, le groupe $CH.OH$, qui est lié à deux groupes hydrocarbonés, ne pourra pas être transformé en CO^2H, groupe qui, comme nous le verrons, est caractéristique des acides et qui est monoatomique. Il en sera de même, à plus forte raison, pour les alcools tertiaires.

De même l'oxydation ménagée d'un alcool primaire transforme le groupe $CH^2.OH$ en OCH, groupe monoatomique dans lequel l'oxygène est relié au carbone par ses deux points d'attache, et caractéristique des aldéhydes ; un aldéhyde secondaire ne pourra pas former d'aldéhyde proprement dit, mais une acétone, caractérisée par le groupe CO, diatomique[1], les alcools tertiaires ne donnent ni aldhéyde ni acétone.

Alcools primaires :

Alcool méthylique. . . $\begin{matrix} CH^2.OH \\ | \\ H \end{matrix}$ ou $\begin{matrix} & H & \\ & | & \\ H - & C & - OH \\ & | & \\ & H & \end{matrix}$

Alcool éthylique . . . . $\begin{matrix} CH^2.OH \\ | \\ CH^3 \end{matrix}$ ou $\begin{matrix} & H & H & \\ & | & | & \\ H - & C & - C & - OH \\ & | & | & \\ & H & H & \end{matrix}$

Glycol. . . . . $\begin{matrix} CH^2.OH \\ | \\ CH^2.OH. \end{matrix}$

Alcool propylique normal. . . . $\begin{matrix} CH^2.OH \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^3 \end{matrix}$

Propylglycol normal . . . . . . $\begin{matrix} CH^2.OH \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^2.OH \end{matrix}$

1. Les atomistes regardent les acétones comme des composés distincts des aldéhydes.

Alcools amyliques :

$CH^2.OH$ | CH^2 | CH^2 | CH^2 | CH^3	$CH^2.OH$ | CH^2 | CH $\wedge$ CH^3CH^3	$CH^2.OH$ | CH $\wedge$ CH^3CH^2 | CH^3	$CH^2.OH$ | $CH^3 - C - CH^3$ | CH^3
Alcool propyl-éthylique.	Alcool isopropyl-éthylique.	Alcool méthyl-éthyl-éthylique.	Alcool triméthyl-éthylique.

Alcools secondaires :

Alcool isopropylique. . . . . CH^3 — $CH.OH$ — CH^3

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH^3 \end{array}$$

Alcools amyliques :

$CH.OH$ $\wedge$ $CH^2\ CH^2$ | | $CH^3\ CH^3$	CH^3 | $CH.OH$ | CH^2 | CH^2 | CH^3	CH^3 | $CH.OH$ | CH $\wedge$ $CH^3\ CH^3$
Diéthyl-carbinol.	Méthyl-propyl-carbinol.	Méthyl-isopropyl-carbinol

Alcools tertiaires :

Alcool amylique tertiaire. . . . .
(Éthyl-diméthyl-carbinol).

$$\begin{array}{c} CH^3\ CH^3 \\ \vee \\ COH \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^3 \end{array}$$

Types mixtes :

Propylglycol ordinaire. . . . .

$$\begin{array}{c} CH^2.OH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH^3 \end{array}$$

Glycérine . . . .

$$\begin{array}{c} CH^2.OH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH^2.OH. \end{array}$$

5. *Aldéhydes et acétones.*

Les aldéhydes sont produits par l'oxydation des carbures en remplaçant deux atomes d'hydrogène par un atome d'oxygène, ou par l'oxydation des alcools primaires, oxydation qui transforme le groupe $CH^2.OH$ en OCH, groupe monoatomique comme le premier, dans lequel l'oxygène est lié au carbone par ses deux atomicités, et que l'on désigne sous le nom de *formyle*. Exemple :

```
                                    H
                                    |
L'aldéhyde méthylique . . . .       C—H      ou    OCH
                                    ||              |
                                    O               H

L'aldéhyde éthylique. . . . .       OCH
                                     |
                                    CH³.
```

Nous avons vu que les alcools secondaires ne pouvaient donner d'aldéhyde, mais qu'ils pouvaient produire des acétones, par suite de la transformation du groupe CH. OH en CO diatomique comme lui. Exemple :

```
                                                      CH³
                                                       |
L'acétone, dérivée de l'alcool isopropylique . . . . . CO
                                                       |
                                                      CH³.
```

Quant aux alcools tertiaires, ils ne forment ni aldéhydes ni acétones.

6. *Acides.* — Les acides sont produits par l'oxydation des alcools, qui transforme le groupe $CH^2.OH$ en CO^2H, groupe monoatomique désigné sous le nom de *carboxyle*, ou, ce qui revient au même, par la substitution de O à H^2. On peut encore les considérer comme dérivés des carbures d'hydrogène, deux des atomicités d'un atome de carbone étant saturées par un atome d'oxygène, la troisième par un oxhydryle, la quatrième par de l'hydrogène ou par des groupes hydrocarbonés, c'est-à-dire comme engendrés par la substitution du carboxyle au méthyle.

Exemples :

```
                                                  H
                                                  |
Acide formique. . .    CO²H         ou :          C—OH
                        |                         ||
                        H                         O

                                                  H
                                                  |
Acide acétique. . .    CO²H                   H — C — H
                        |                         |
                       CH³      ou :              C — OH
                                                  ||
                                                  O

Acide oxalique. . .    CO²H
 —   (bibasique). .     |
                       CO²H

Acide glycérique. .    CO²H
 (monobasique)          |
 (acide alcool.)       CH.OH
                        |
                       CH².OH

Acide tartronique..    CO²H
 ( bibasique )          |
 (acide alcool.)       CH.OH
                        |
                       CO²H.
```

7. *Éthers.*

Éthers composés. Ils sont formés par la substitution dans un acide d'un radical hydrocarboné à l'hydrogène contenu dans le groupe $Є\Theta^2H$ [1]; ce radical est lié à l'oxygène.

Exemples :

Éther méthylformique. . . . . . $Є\Theta^2.ЄH^3$
(formiate de méthyle). . . . . |
H

Éther acétique. . . . . $Є\Theta^2.Є^2H^5$
(acétate d'éthyle). . . . . |
$ЄH^3$

Éthers oxaliques (oxalates d'éthyle).
$Є\Theta^2.Є^2H^5$
|
$Є\Theta^2.H$
Éther acide

$Є\Theta^2.Є^2H^5$
|
$Є\Theta^2.Є^2H^5$
Éther neutre.

Éther chlorhydrique (chlorure d'éthyle). . . $Є^2H^5.Cl$.

Éthers sulfuriques : (sulfates d'éthyle) $S\Theta^2 \left\{ \begin{array}{l} \Theta.Є^2H^5 \\ \Theta H \end{array} \right.$ Éther acide

$S\Theta^2 \left\{ \begin{array}{l} \Theta.Є^2H^5 \\ \Theta.Є^2H^5 \end{array} \right.$ Éther neutre.

On peut encore les considérer comme provenant de la substitution d'un radical acide ou de la substitution du chlore, brome, iode, à l'oxhydryle des alcools ; cette manière de voir est plus commode dans le cas des alcools polyatomiques.

Exemples :

Glycol monoacétique. . . . . .
$ЄH^2.\Theta H$
|
$ЄH^2.Є^2H^3\Theta^2$

Glycol diacétique. . . . . . .
$ЄH^2.Є^2H^3\Theta^2$
|
$ЄH^2.Є^2H^3\Theta^2$

Glycol acétochlorhydrique.. . .
$ЄH^2.Cl$
|
$ЄH^2.Є^2H^3\Theta^2$

Éthers mixtes. Ils sont formés par la substitution d'un radical hydrocarboné à l'atome d'hydrogène contenu dans l'oxhydryle d'un alcool, ou, ce qui revient au même, par l'union de deux radicaux reliés entre eux par un atome d'oxygène (type eau).

Exemples :

Éther méthyléthylique (Oxyde d'éthyle et de méthyle) . $\left. \begin{array}{l} ЄH^3 \\ Є^2H^5 \end{array} \right\} \Theta$

Éther ordinaire (Oxyde d'éthyle). . . . . $\left. \begin{array}{l} Є^2H^5 \\ Є^2H^5 \end{array} \right\} \Theta$

1. Ou à l'hydrogène basique des acides minéraux.

8. *Alcalis*. — Nous avons vu comment on les représente dans la notation typique, en admettant qu'ils sont formés par la substitution de radicaux hydrocarbonés à l'hydrogène de l'ammoniaque.

On peut aussi supposer qu'ils sont formés par la substitution, dans un carbure, du radical *amidogène* AzH^2 à l'hydrogène :

Exemples.

Méthylammine :

$$H-\underset{H}{\overset{H}{C}}-Az\begin{matrix}\diagup H\\ \diagdown H\end{matrix} \quad \text{ou} \quad CH^3.AzH^2.$$

Éthylammine :

$$H-\underset{H}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{\overset{H}{C}}-Az\begin{matrix}\diagup H\\ \diagdown H\end{matrix} \quad \text{ou} \quad C^2H^5.AzH^2.$$

9. *Amides*. — Les amides peuvent être dérivés du formyle et de l'amidogène :

Exemples.

Formamide :

$$\underset{\underset{O}{\|}}{\overset{H}{C}}-Az\begin{matrix}\diagup H\\ \diagdown H\end{matrix} \quad \text{ou} \quad OCH.AzH^2.$$

L'acide cyanhydrique peut être considéré comme formé par un atome de carbone saturé par un atome d'azote triatomique et un atome d'hydrogène :

$$Az\equiv C-H.$$

Le cyanogène, comme formé par deux atomes de carbone unis entre eux, et dont les 6 atomicités restées libres sont saturées par deux atomes d'azote :

$$Az\equiv C-C\equiv Az.$$

10. Ainsi qu'on le voit, on fait usage, dans la notation atomique, de radicaux hypothétiques tels que l'oxhydryle, le formyle, le carboxyle, l'amidogène, outre les radicaux hydrocarbonés et oxygénés dont on se sert dans la notation typique. Nous nous abstiendrons en général, ainsi que nous l'avons dit, de faire intervenir ces radicaux dans les équations.

En outre, les règles de la notation atomique conduisent à des formules compliquées, et au moyen desquelles il devient souvent fort difficile de remonter aux corps réels dont on est parti pour arriver à la production d'un composé. Nous pensons, avec M. Berthelot, qu' « il est plus clair de ne pas prétendre indiquer dans toute réaction spéciale la chaîne entière des transformations successives, réelles ou sup-

posées, qui ont produit chacun des générateurs depuis les éléments. C'est pourquoi nous nous attacherons de préférence aux équations génératrices immédiates des composés, nous voulons dire à celles qui jouent un rôle dans la réaction même que l'on se propose d'expliquer.

Dans les cas où il nous paraîtra possible de les abréger sans confusion, nous remplacerons la formule brute par une formule rationnelle très simple, construite de façon à satisfaire aux réactions de substitution et aux réactions d'addition les plus répandues. » Nous avons expliqué plus haut le principe de ces équations rationnelles.

§ 6.

Série aromatique.

1. Nous croyons utile de terminer ce chapitre par quelques développements sur une série de composés organiques que l'on a l'habitude de grouper dans une série, désignée sous le nom de *série aromatique*[1], et dont le plus important est la benzine $C^{12}H^6$ ou $Ȼ^6H^6$, les composés aromatiques pouvant être considérés comme les dérivés de cette dernière.

La benzine, $C^{12}H^6$, ainsi que ses homologues, le toluène, $C^{14}H^8$, etc., n'est pas un carbure saturé; on peut lui fixer par voie d'addition 6 équivalents d'hydrogène, de chlore, de brome, etc. Cependant ces réactions d'addition sont assez difficiles à produire. Dans la majorité des réactions, la benzine et ses homologues se comportent comme des corps saturés.

En outre, les dérivés aromatiques présentent des cas d'isomérie remarquables. Nous allons voir comment on explique dans la théorie atomique cette saturation apparente de la benzine et ces divers cas d'isomérie, et nous montrerons, d'après M. Berthelot, que les hypothèses de la théorie atomique ne sont pas indispensables pour rendre compte de ces faits.

2. La benzine est formée par 6 atomes de carbone, liés à 6 atomes d'hydrogène; supposons que ces atomes forment la chaîne continue :

Ȼ — H
|
Ȼ — H
|
Ȼ — H
|
Ȼ — H
|
Ȼ — H
|
Ȼ — H

On voit que les atomes extrêmes auront perdu deux atomicités, et les autres trois. Il reste donc, vu la tétratomicité du carbone, huit atomicités non satisfaites. Pour expliquer la saturation de la benzine, en même temps que pour rendre compte des

1. Ce nom provient de l'odeur aromatique de l'un de ces composés, l'essence d'amandes amères, autour duquel on avait groupé les premiers corps connus de cette série.

isoméries de ses composés, M. Kékulé a admis que dans la benzine les atomes de carbure ne sont pas liés entre eux comme dans les autres séries de composés, mais que chacun d'eux a deux de ses atomicités saturées par les deux atomicités d'un atome voisin, et une troisième atomicité saturée par celle d'un autre atome. On a ainsi le groupement :

$$\begin{array}{ccccc} & \diagdown & & \diagup & \\ & C & = & C & \\ \diagup & & & & \diagdown \\ -C & & & & C- \\ \| & & & & \| \\ & C & - & C & \\ & \diagup & & \diagdown & \end{array}$$

si l'on suppose la chaîne fermée ; dans ce cas il reste 6 atomicités non satisfaites, ou

$$\begin{array}{c} -\underset{|}{C}=\underset{|}{C}-\underset{|}{C}=\underset{|}{C}-\underset{|}{C}=\underset{|}{C}- \end{array}$$

si la chaîne est ouverte, et dans ce cas le groupe C^6 est octoatomique[1]. On admet que ce dernier cas ne se présente que pour un petit nombre de corps. Nous ne nous occuperons que du premier cas.

Le groupe C^6, comme on le voit, sera saturé par 6 atomes monoatomiques quelconques ; la benzine en particulier sera formée par 6 atomes d'hydrogène et pourra être représentée par la figure

$$\begin{array}{ccccc} & H & & H & \\ & \diagdown & & \diagup & \\ & C & = & C & \\ \diagup & & & & \diagdown \\ H-C & & & & C-H \\ \| & & & & \| \\ & C & - & C & \\ & \diagup & & \diagdown & \\ & H & & H & \end{array}$$

On ne pourra lui ajouter d'autre atome d'hydrogène ou de chlore, etc., sans détruire le groupement primitif, ce qui explique la saturation relative de la benzine.

Lorsque l'on fait subir à la benzine une seule réaction de substitution, on n'obtient pas de cas d'isomérie, c'est ainsi que l'on ne connaît qu'une seule benzine chlorée, qu'un phénol, qu'une aniline, etc. ; c'est ce qu'on explique par la symétrie de la molécule de la benzine. Tous les sommets de l'hexagone jouant un rôle analogue, une substitution des éléments monoatomiques Cl, OH, AzH^2 à un atome d'hydrogène devra donner le même résultat, quel que soit l'atome d'hydrogène substitué.

Séries ortho, méta, para. — Supposons qu'on fasse éprouver successivement à

1. On pourrait aussi supposer que la chaîne s'ouvre de la manière suivante :

$$=\underset{|}{C}-\underset{|}{C}=\underset{|}{C}-\underset{|}{C}=\underset{|}{C}-\underset{|}{C}=$$

et dans ce cas le groupe C^6 serait décaatomique. Mais nous n'attacherons aucune importance à ces considérations.

Il faut remarquer que l'hypothèse qui consiste à admettre que deux atomes voisins de carbone peuvent échanger entre eux *une ou deux atomicités*, n'a rien de spécial à la série aromatique. Nous avons vu plus haut qu'on l'admet aussi pour les carbures non saturés.

la benzine deux substitutions, par exemple que l'on remplace H^2 par Cl^2. On pourra obtenir dans ce cas trois isomères, que l'on distingue, d'après Kœrner, par les préfixes *ortho*, *méta*, *para*. On explique la formation de ces isomères de la manière suivante :

La substitution pourra porter sur deux atomes d'hydrogène voisins :

```
       H     Cl
        \   /
        C = C
       /     \
  H - C       C - Cl
       \\    //
        C - C
       /     \
      H       H
```

Benzine ortho-dichlorée,

ou bien les deux atomes substitués pourront être séparés par un atome restant intact :

```
       H     Cl
        \   /
        C = C
       /     \
  H - C       C - H
       \\    //
        C - C
       /     \
      H       Cl
```

Benzine méta-dichlorée,

ou enfin les deux atomes substitués seront opposés l'un à l'autre :

```
       H     Cl
        \   /
        C = C
       /     \
  H - C       C - H
       \\    //
        C - C
       /     \
      Cl      H
```

Benzine para-dichlorée.

Les mêmes isoméries se retrouvent lorsque l'on substitue à l'hydrogène de la benzine deux éléments différents. On les explique de même :

```
       H     AzO²
        \   /
        C = C
       /     \
  H - C       C - AzH²
       \\    //
        C - C
       /     \
      H       H
```

Ortho-nitraniline

```
       H     OH
        \   /
        C = C
       /     \
  H - C       C - COʼH
       \\    //
        C - C
       /     \
      H       H
```

Acide orthoxybenzoïque
(ac. salicylique)

```
     H      AzO²
      \    /
       C = C
      /     \
 H – C       C – H
      \\    //
       C – C
      /     \
     H      AzH²
```

Méta-nitraniline

```
     H      OH
      \    /
       C = C
      /     \
 H – C       C – H
      \\    //
       C – C
      /     \
     H      CO²H
```

Acide méta-oxybenzoïque

```
     H      AzO²
      \    /
       C = C
      /     \
 H – C       C – H
      \\    //
       C – C
      /     \
   AzH²      H
```

Para-nitraniline

```
     H      OH
      \    /
       C = C
      /     \
 H – C       C – H
      \\    //
       C – C
      /     \
   CO²H      H
```

Acide para-oxybenzoïque.

Cette théorie ne repose, on le voit, que sur des notions de permutation et sur des ordres relatifs de réactions indépendants des formules chimiques employées. La position des éléments substitués est fixée d'une façon tout à fait arbitraire dans les dérivés dits ortho, méta, para. Les trois acides phtaliques de formules $C^6H^4(CO^2H)^2$, qui sont l'*acide phtalique* proprement dit ou *orthophtalique*, l'*acide isophtalique*, ou *métaphtalique*, et l'*acide téréphtalique* ou *paraphtalique* ont été pris comme types de classification des dérivés de la benzine ; on désigne en effet les divers isomères par les préfixes ortho, méta, para, suivant celui de ces trois acides isomériques auquel ils se rattachent par leurs réactions.

Si, au lieu de faire subir à la benzine deux substitutions, on lui en fait subir un plus grand nombre, le nombre des isomères que l'on peut obtenir peut être encore plus considérable ; il est facile d'expliquer encore ces isoméries dans l'hypothèse de M. Kékulé, par des différences dans les positions relatives des éléments substitués. Si les trois éléments substitués sont identiques, on pourra ainsi obtenir trois positions différentes; si deux seulement sont identiques, on en obtiendra six ; si les trois sont différents, ils pourront en occuper dix. Les formules de ces dérivés sont faciles à établir ; mais on est bien loin de connaître des isomères en nombre suffisant pour répondre à ces diverses formules[1]. Si l'on suppose que l'on substitue 6 éléments différents, le nombre de ces isomères peut s'élever jusqu'à 60.

3. *Hypothèse de M. Berthelot.* — M. Berthelot a montré par sa belle synthèse de la benzine que ce carbure est formé par la condensation de trois molécules d'acétylène. L'acétylène, en effet, composé incomplet du deuxième ordre, peut en se combinant avec deux molécules d'hydrogène former un carbure saturé $C^4H^2(H^2)(H^2)$. L'acétylène peut aussi se combiner avec deux molécules de carbures ; si ces carbures sont saturés, le composé résultant sera lui-même saturé ; si ces carbures sont incomplets, le carbure résultant aura des propriétés mixtes ; il sera relativement saturé ;

1. On a signalé cependant 6 dibromotoluènes, 6 dichloranilines.

cependant, on pourra encore fixer de l'hydrogène sur les carbures fixés sur la molécule d'acétylène.

Si le carbure fixé sur l'acétylène est lui-même de l'acétylène, nous aurons la benzine comme carbure résultant, soit :

$$C^4H^2.C^4H^2.C^4H^2,$$

corps saturé par rapport à la molécule fondamentale.

La benzine pourra, dans un grand nombre de circonstances, se comporter comme un carbure saturé. On pourra cependant ajouter successivement aux molécules d'acétylène qui constituent la benzine H^2, H^4, H^6, H^8, mais ces additions seront de plus en plus difficiles.

Ce caractère de saturation relative de la benzine peut du reste s'expliquer d'une manière très satisfaisante pour l'esprit par la quantité de chaleur considérable qui se dégage par suite de la transformation de l'acétylène en benzine, soit 178 calories pour 78 gr. ; cette quantité de chaleur dégagée représente de l'énergie perdue par les trois molécules d'acétylène condensées en une molécule de benzine ; de là, le peu d'aptitude de la benzine à entrer en combinaison.

Cette constitution de la benzine explique aussi les divers cas d'isomérie que l'on peut constater dans ses produits de substitution, par exemple dans les produits bisubstitués :

Soit une molécule de benzine $C^4H^2.C^4H^2.C^4H^2$. Si on lui fait subir deux réactions de substitution, ces substitutions porteront sur une seule des trois molécules, ou sur deux différentes ; mais, dans ce dernier cas, les deux molécules ainsi attaquées pourront être contiguës ou bien séparées[1]. De là trois séries de corps isomères que l'on pourra désigner par les préfixes *ortho*, *para*, *méta*. Quant aux préfixes dont il convient plus spécialement d'affecter chacune de ces séries, c'est une question d'arbitraire.

C'est ainsi que l'on pourra représenter par les formules suivantes les exemples que nous avons cités tout à l'heure et dont nous avons donné l'interprétation adoptée dans la théorie atomique :

Benzines dichlorées.

$$C^4H^2.C^4H^2.C^4Cl^2$$
$$C^4H^2.C^4HCl.C^4HCl$$
$$C^4HCl.C^4H^2.C^4HCl$$

Nitranilines.

$$C^4H^2.C^4H^2.C^4[Az(AzO^4)H^2]$$
$$C^4H^2.C^4H(AzO^4).C^4(AzH^3)$$
$$C^4H(AzO^4).C^4H^2.C^4(AzH^3)$$

1. Cela revient à admettre que les trois molécules d'acétylène condensées en une seule conservent leur individualité dans la molécule de benzine.

Acides oxybenzoïques.

$$C^{4}H^{2}.C^{4}H^{2}.C^{4}[C^{2}(H^{2}O^{2})O^{4}]$$
$$C^{4}H^{2}.C^{4}(H^{2}O^{2}).C^{4}(C^{2}H^{2}O^{4})$$
$$C^{4}(H^{2}O^{2}).C^{4}H^{2}.C^{4}(C^{2}H^{2}O^{4}).$$

On voit que l'on a trois séries de corps isomères, expliqués par l'une ou l'autre théorie. Mais, dans cette dernière, la constitution de dérivés de la benzine est expliquée d'après le mode même de formation de ce corps.

4. Les mêmes théories trouvent leur application dans l'étude des dérivés que peuvent former les carbures homologues de la série benzénique. Mais on constate encore pour ces derniers de nouveaux cas d'isomérie.

Prenons comme exemple le toluène :

$$C^{14}H^{8} = C^{12}H^{4}(C^{2}H^{4}).$$

Ce composé n'a pas d'isomère ; il peut du reste être considéré comme formé par une substitution du formène $C^{2}H^{4}$ à l'hydrogène H^{2}, ou du méthyle CH^{3} à l'hydrogène H. Mais si l'on fait subir à ce corps une nouvelle réaction de substitution, cette substitution pourra avoir lieu soit sur la molécule de benzine, soit sur celle du formène dont l'addition est ici une cause de dissymétrie. On aura ainsi quatre isoméries possibles, trois ayant lieu dans la benzine et une dans le formène. Parmi ces isomères, les propriétés fondamentales des uns sont celles des corps de la série grasse, les autres rappellent les composés benzéniques. On aura ainsi trois phénols (crésylols), et un alcool benzylique. Il est facile de représenter ces isoméries dans les deux théories que nous avons exposées.

En augmentant le nombre des substitutions, on arrive à des isoméries de plus en plus nombreuses.

Considérons le carbure engendré par la substitution de deux équivalents de formène dans la benzine,

$$C^{12}H^{2}(C^{2}H^{4})(C^{2}H^{4}).$$

Ici nous avons fait subir à la benzine deux substitutions; nous devons donc obtenir trois diméthylbenzines isomériques, d'après la théorie même que nous avons développée pour la benzine. Ces trois diméthylbenzines seront susceptibles de deux sortes de réactions distinctes, suivant que l'on attaquera les groupes forméniques ou le groupe benzénique.

Si l'on fait subir à la benzine une troisième substitution, le nombre des isomères augmente encore. Ce nombre est prévu par la théorie ; mais il est souvent difficile de décider à quelle série appartient l'un de ces corps, lorsqu'il est un peu considérable.

Ces considérations diverses n'ont rien du reste qui soit spécial aux composés aromatiques, c'est-à-dire aux dérivés benzéniques. On pourrait en développer de semblables dans toute autre série.

5. Nous avons tenu à montrer ici qu'il n'est pas indispensable, pour expliquer

les différences de constitution des divers isomères, de faire intervenir les divers atomes avec leurs atomicités spéciales. Il suffit de supposer que les corps qui entrent réellement en combinaison en donnant naissance aux divers composés ne perdent pas tout à fait leur individualité par l'acte de la combinaison, mais qu'ils la conservent au contraire jusqu'à un certain point dans la molécule qui en résulte.

Toute théorie scientifique qui s'accorde avec tous les faits connus peut, lorsqu'on en poursuit les conséquences, faire prévoir des faits nouveaux avec quelques probabilités, quel que soit du reste le degré de vraisemblance de l'hypothèse qui en est la base. Telle est surtout, à notre avis, la valeur des théories diverses que l'on peut admettre pour représenter la constitution des corps. Il serait puéril de croire à ces théories. Elles constituent des procédés d'investigation dont on peut à très bon droit faire usage ; mais il est fâcheux de voir des hypothèses s'introduire dans l'enseignement avec un caractère trop absolu ; on risque ainsi de fausser l'esprit des commençants, qui n'en saisissent pas exactement la portée réelle.

TABLE DES MATIÈRES

2611. — Imprimerie A. Lahure, 9, rue de Fleurus, à Paris.

CARBURES D'HYDROGÈNE

Par M. Edme BOURGOIN

Professeur à l'École supérieure de pharmacie de Paris

PREMIÈRE PARTIE

GÉNÉRALITÉS

CHAPITRE PREMIER

HISTORIQUE. — CLASSIFICATION

Les *carbures d'hydrogène*, hydrogènes carbonés ou hydrocarbures, sont des corps qui résultent simplement, comme leur nom l'indique, de la combinaison de deux éléments combustibles, le carbone et l'hydrogène.

Bien qu'ils forment la base de la chimie organique, puisque les composés organiques, non pas théoriquement mais pratiquement, peuvent en dériver par une suite régulière et systématique de réactions, leur importance a été pendant longtemps méconnue. Ce n'est que depuis les belles recherches synthétiques de M. Berthelot qu'ils ont pris place au premier rang et que leur étude est devenue la clef de voûte de tout édifice organique.

Il y a une trentaine d'années, tous les traités de chimie organique, celui de Regnault par exemple, commençaient par la description des composés les plus complexes, comme les substances albuminoïdes, le ligneux, la matière amylacée, les sucres, etc. Il ne pouvait guère en être autrement, car le chimiste, convaincu que la nature seule pouvait créer de toutes pièces les composés organiques, ne pouvait procéder que par analyse, afin de réaliser cette échelle de combustion qui permet de passer des matières les plus complexes aux corps les plus simples de la nature, tels que les carbures d'hydrogène, l'acide carbonique, l'eau, l'oxyde de carbone, etc.

« Le chimiste, dit Berzélius, ayant recours à l'influence des réactifs chimiques sur les produits organiques, parvient à donner naissance à un petit nombre d'autres matières analogues ; mais, en même temps, les éléments du corps soumis à

cette action se trouvent rapprochés, de quelques pas, de leur séparation finale en composés binaires. Ainsi nous obtenons de l'acide malique et de l'acide oxalique en traitant un grand nombre de corps par l'acide nitrique; du vinaigre et des huiles empyreumatiques, par la distillation à feu nu; mais on n'a jamais réussi à produire, à l'aide d'éléments inorganiques, de l'acide oxalique, de l'acide malique ou de l'acide acétique, et l'on n'a pas été plus heureux en ayant recours, pour leur donner naissance, à des composés binaires, qu'en essayant de combiner les éléments isolés. Les conditions nécessaires à la production d'un oxyde à radical composé, qui lui donnent un caractère électrochimique déterminé, et bien différent de celui qu'il devrait avoir d'après ses éléments, sont donc aussi inconnues que le mode d'action des agents vivants[1]. »

Toutefois, Berzélius n'ignorait pas que l'on a pu produire avec des matières inorganiques un petit nombre de substances dans lesquelles les éléments sont unis de la même manière que dans la nature organique, telles que : le tannin artificiel de Hatchet, que l'on obtient en faisant réagir l'acide nitrique sur le charbon de bois pulvérisé; une matière jaune qui ressemble à du terreau, et qui prend naissance dans l'attaque de la fonte par l'eau régale ou l'acide nitrique; le corps blanc, cristallisé, obtenu par Bérard et faisant passer et repasser des vapeurs aqueuses sur du charbon en poudre chauffé au rouge ; enfin, et surtout, l'urée qui se dépose quand on fait évaporer une combinaison d'acide cyanique, d'ammoniaque et d'eau. Mais Berzélius se hâte de faire remarquer que ces composés sont placés sur la limite extrême qui sépare les composés inorganiques, et il ajoute :

« Quand même nous parviendrions avec le temps à produire avec des corps inorganiques plusieurs substances d'une composition analogue à celle des produits organiques, cette imitation incomplète est trop restreinte pour que nous puissions espérer de produire des corps organiques, comme nous réussissons dans la plupart des cas à confirmer l'analyse des corps inorganiques, en faisant leur synthèse[2]. »

Gerhardt est encore plus explicite :

« Le chimiste fait tout l'opposé de la nature vivante; il brûle, détruit, opère par analyse; la force vitale opère par synthèse, reconstruit l'édifice abattu par les forces chimiques[3]. »

La synthèse des carbures d'hydrogène, leurs transformations régulières en composés ternaires et quaternaires, a remis tout en place; mais ce n'est que dans ces dernières années que l'on a pu suivre une marche rationnelle, c'est-à-dire commencer la chimie organique par l'étude des corps les plus simples pour s'élever graduellement aux composés les plus complexes.

Le premier gaz carburé, connu avec certitude, est le *gaz oléfiant, gaz carburé* ou *éthylène*, découvert par des savants hollandais à la fin du siècle dernier. Les chimistes d'Amsterdam avancèrent même qu'en faisant passer de l'alcool et de l'éther dans un tube de verre chauffé au rouge, on peut obtenir deux autres carbures gazeux qui diffèrent entre eux moins par leur composition que par leurs propriétés :

« Ces trois espèces de gaz inflammables que l'on obtient de l'alcool et de l'éther

1. *Traité de Chimie*, traduction Esslinger, t. V, p. 12, 1831.
2. *Loc. cit.*, p. 13.
3. *Comptes rendus*, t. XV, p. 498.

traités de manières différentes, ont ceci de commun qu'ils sont formés de carbone et d'hydrogène; ce sont des espèces de gaz hydrogènes carbonés. Il paraît de plus probable que la proportion des parties composantes ne diffère que peu dans ces gaz, si l'on examine des poids égaux.... La différence la plus remarquable est certainement la formation d'une huile par le mélange du gaz muriatique oxygéné avec le gaz carboné huileux [1]. »

Les deux nouveaux carbures d'hydrogène, retirés de l'alcool et de l'éther par l'action du feu, n'étaient pas assez nettement caractérisés pour être définitivement admis. On sait qu'en faisant passer, par exemple, de l'alcool dans un tube chauffé au rouge, on obtient un mélange gazeux complexe contenant du gaz oléfiant, de l'hydrogène, de l'oxyde de carbone et probablement du gaz des marais, mélange nécessairement variable, du reste, suivant la température à laquelle on opère.

En dehors du gaz oléfiant, on ne connaissait donc avec certitude, au commencement du siècle, aucun autre gaz carburé. Voici comment Fourcroy résume l'état des connaissances chimiques sur ce point de la science :

« Le gaz hydrogène carboné varie suivant les proportions de carbone qu'il contient, il prend des propriétés variées également en raison de ces proportions, en sorte qu'on l'a regardé et décrit comme s'il formait autant de gaz inflammables différents. Celui qui se dégage des eaux stagnantes et bourbeuses des marais, des tourbières, des latrines, des égouts, celui que l'on obtient de la dissolution de quelques métaux carbonés pendant leur oxydation dans les acides faibles, celui qui s'exhale souvent des mines de charbon de terre, des bouches des volcans, ceux qu'on retire des matières végétales et animales distillées à différentes températures, de l'alcool, de l'éther, des huiles traitées par divers réactifs, et surtout par les acides concentrés, tous ces gaz inflammables divers sont du gaz hydrogène carboné, formant autant de variétés qu'il y a de proportions différentes dans ses principes [2]. »

Ayant soumis à l'analyse un grand nombre de gaz inflammables retirés du charbon de terre, des huiles, du camphre, Berthollet a prouvé que tous ces gaz, qui étaient considérés comme des combinaisons de carbone et d'hydrogène, contenaient de l'oxygène et constituaient en réalité, suivant lui, des gaz *hydrogènes oxycarburés*. Son erreur provenait évidemment de ce que les gaz examinés renfermaient à l'état de mélange de l'oxyde de carbone ou de l'acide carbonique.

Ce n'est qu'en 1810 que Théodore de Saussure démontra rigoureusement que le gaz oléfiant ne contenait que du carbone et de l'hydrogène, soit, en chiffres ronds, 86 pour 100 de carbone et 14 pour 100 d'hydrogène. En 1815, dans une lettre adressée à Clément, Gay-Lussac, s'appuyant sur les résultats analytiques de Th. de Saussure, établit la composition de ce gaz en volume et en poids :

« Suivant Th. de Saussure, dit-il, le gaz oléfiant exige pour sa combustion trois volumes d'oxygène, et il produit deux volumes d'acide carbonique, lesquels représentent deux volumes d'oxygène; l'autre volume d'oxygène forme de l'eau et exige, pour sa saturation, deux volumes d'hydrogène. Le gaz oléfiant est donc composé de deux volumes de vapeur de carbone et de deux volumes d'hydrogène, et la condensation est des trois quarts du volume total. D'après ces résultats, la densité du gaz

1. *Mémoire sur la liqueur des Hollandais*, Institut, 1[er] fructidor an IV.
2. *Systèmes des connaissances chimiques*, t. I, p. 181, an IX.

oléfiant est de 0,978, en prenant celle de l'air pour unité, et en admettant 0,416 pour la densité de la vapeur de carbone et 0,073 pour celle de l'hydrogène [1]. »

Dans les *Transactions philosophiques* de 1820, on trouve deux mémoires sur les combinaisons de l'hydrogène avec le carbone, le premier de Brandes, le second de Henry, de Manchester.

Brandes examine comparativement le gaz oléfiant et le gaz *hydrogène carboné léger* ou gaz inflammable des marais, dernier gaz qui avait été caractérisé par Dalton comme un corps spécial. Comme conclusion de ces recherches analytiques, il admet « qu'il n'existe aucun autre composé défini d'hydrogène et de carbone que celui connu sous le nom de gaz oléfiant; que les différents gaz inflammables employés pour l'éclairage, obtenus par la distillation du charbon de terre, de l'huile, etc., consistent essentiellement en un mélange de gaz oléfiant et d'hydrogène [2].

Henry s'occupe surtout dans son mémoire du gaz hydrogène carboné léger, signalé pour la première fois par Volta en 1778. Il rappelle que Dalton avait admis pour la densité de ce gaz 0,6, chiffre très près de la densité vraie (0,56), et en outre, qu'il avait conclu de ces expériences que ce corps exige pour sa combustion deux fois son volume d'oxygène pour donner son propre volume d'acide carbonique.

Dès l'année 1811, Thompson, d'après ses recherches sur le gaz de l'eau stagnante, et Davy, d'après l'analyse de l'air inflammable des mines, étaient parvenus à la même conclusion.

Henry confirme tous ces résultats et fait la remarque importante que le chlore est sans action sur le gaz des marais, à la condition, toutefois, de conserver le mélange dans l'obscurité, tandis que, dans les mêmes conditions, le gaz oléfiant est absorbé.

En 1825, Faraday eut la bonne fortune d'examiner le produit liquide qui se dépose dans le gaz d'éclairage retiré des huiles et soumis à une pression de 30 atmosphères. Après plusieurs rectifications successives, il parvint à isoler un liquide bouillant vers 80 degrés, qu'il caractérisa comme un nouveau carbure d'hydrogène. Il reconnaît que ce corps, qui n'est autre chose que la *benzine*, est formé de 12 parties de carbone pour 1 partie d'hydrogène, soit deux équivalents de carbone pour un équivalent d'hydrogène, d'où le nom de *bicarbure d'hydrogène* qu'il lui impose.

A partir de cette époque, plusieurs carbures d'hydrogène nouveaux ont été successivement découverts et sont venus prendre place, les uns dans la série du gaz des marais, les autres dans celle de l'éthylène; d'autres, dans la série benzénique, etc.

C'est ainsi qu'en cherchant à décomposer les résines pour obtenir du gaz d'éclairage, Pelletier et Walter, vers 1838, ont décrit, sous le nom de *rétinnaphte*, un liquide qui n'est autre chose que le toluène; que la *naphtaline*, étudiée avec tant de persévérance par Laurent, avait été signalée dès l'année 1820 par Garden; que l'*acétylène*, dont M. Berthelot a fait une étude si approfondie, avait été entrevu en 1836 par Davy, en traitant par l'eau la masse noire qui se produit dans la préparation du potassium au moyen de la crème de tartre et du charbon; que l'*allylène* a été préparé simultanément par Sawitsch et Markownikoff, etc., etc. On reviendra

1. *Annales de physique et de chimie*, t. LXLV, p. 311; 1815.
2. Même recueil, t. XVIII, p. 71; 1821.

sur cette partie historique à propos de chaque carbure d'hydrogène en particulier.

Pendant que les découvertes se multipliaient, des méthodes générales de préparation prenaient naissance, soit en soumettant à des distillations fractionnées des produits spéciaux, comme les goudrons de houille, les pétroles d'Amérique; soit en enlevant par des méthodes régulières l'oxygène des matières ternaires : les alcools, les acétones, les aldéhydes, etc.; soit en soumettant à l'action de la chaleur ou de l'étincelle une multitude de composés naturels ou artificiels. On reconnut en outre, non sans étonnement, que les isoméries dans les carbures étaient très fréquentes, circonstance qui complique singulièrement l'histoire de ces composés.

Enfin, la synthèse des principaux carbures d'hydrogène, effectuée surtout par M. Berthelot, a fait faire un pas décisif : elle a permis d'envisager l'étude de la chimie organique sous un jour tout nouveau, de prendre pour point de départ de cette science les fonctions chimiques dont la première comprend les carbures d'hydrogène; les autres comprenant les alcools, les éthers, les aldéhydes, les acides, les alcalis, les radicaux métalliques composés et les amides.

Au milieu de corps si nombreux et si variés, malgré la simplicité des éléments qui les constituent, car ils ne renferment tous que deux éléments, les chimistes ont compris qu'il fallait essayer de grouper ces corps, les sérier, afin de simplifier leur étude. On est généralement d'accord pour adopter la classification qui va être exposée ci-dessous.

Ce qui caractérise essentiellement un carbure d'hydrogène, c'est évidemment le rapport qui existe entre le carbone et l'hydrogène. Ce rapport est fondamental : il a été pris comme point de départ pour diviser les carbures d'hydrogène en un certain nombre de séries ou classes, chaque classe étant définie par un certain rapport général entre les deux éléments.

1re *Série. — Carbures forméniques*, $C^{2n}H^{2n+2}$.

Ce sont les carbures les plus riches en hydrogène, le nombre des équivalents d'hydrogène l'emportant de deux unités sur celui du carbone. Leur formule représente le même volume gazeux que l'alcool dont on peut les dériver :

Formène ou gaz des marais. . .	C^2H^4
Hydrure d'éthylène	C^4H^6
— de propylène	C^6H^8
— de butylène.	C^8H^{10}
— d'amylène	$C^{10}H^{12}$
— d'hexylène	$C^{12}H^{14}$
— de mélissène	$C^{60}H^{60}$

Hofmann a proposé les noms de *méthane*, *éthane*, *propane*, *tétrane*, *pentane*, *hexane*, *heptane*, etc.

On a considéré longtemps comme distincte la série des carbures obtenus par l'électrolyse des acides gras, carbures appelés improprement *radicaux alcooliques normaux et mixtes*, tels que le diméthyle, le méthylure d'éthyle, le diéthyle, le méthylure de propyle, etc.; mais en traitant par le chlore ou par le brome quelques-

uns des termes des deux séries, Schorlemmer a conclu à l'identité de tous ces composés.

Quoi qu'il en soit, les carbures forméniques ne peuvent se modifier que par substitution ; en d'autres termes, ils sont incapables d'entrer en combinaison directe avec d'autres corps, d'où le nom de *carbures saturés* qui leur a été attribué.

Ils prennent naissance dans les conditions les plus diverses; par exemple, dans la distillation sèche des matières organiques les plus complexes, notamment dans la distillation de la houille à basse température; aussi constituent-ils en grande partie les pétroles d'Amérique.

On les obtient par des méthodes variées dans les laboratoires : par l'électrolyse des acides gras en solution concentrée et alcaline; par l'action du zinc ou du sodium sur les iodures alcooliques; par l'action hydrogénante de l'acide iodhydrique, non seulement sur d'autres carbures d'hydrogène, mais encore sur un grand nombre de matières ternaires, etc.

2e *Série. — Carbures éthyléniques*, $C^{2n}H^{2n}$.

Tous ces carbures renferment le carbone et l'hydrogène à équivalents égaux. Toutefois, le plus simple d'entre eux, le méthylène, n'a pu encore être isolé, malgré les nombreuses recherches dont il a été l'objet.

Le premier terme connu, le plus important du reste, est l'éthylène ou gaz oléfiant. Voici la liste des principaux carbures éthyléniques :

Éthylène.	C^4H^4
Propylène	C^6H^6
Butylène.	C^8H^8
Amylène.	$C^{10}H^{10}$
Hexylène.	$C^{12}H^{12}$
Œnanthylène.	$C^{14}H^{14}$
Caprylène	$C^{16}H^{16}$
Éthalène.	$C^{32}H^{32}$

A l'exception des deux premiers termes, tous ces carbures ont des isomères dont le nombre augmente avec la complication moléculaire, remarque qui s'applique d'ailleurs aux autres séries.

Le mode de formation le plus important des carbures éthyléniques, *oléfines* de quelques auteurs, est celui qui a trait à la déshydratation des alcools sous l'influence de divers réactifs, notamment de l'acide sulfurique, de l'anhydride phosphorique, du chlorure de zinc.

Ils s'unissent directement aux halogènes pour former des chlorures, des bromures, des iodures. Parmi ces composés, le plus important et le plus connu est la *liqueur des Hollandais*, qui est l'éther dichlorhydrique du glycol. Traités par la potasse alcoolique, ils perdent successivement les éléments de une ou de deux molécules d'hydracide, ce qui fournit dans le premier cas des carbures monochlorés ou monobromés; dans le second, des carbures d'hydrogène qui appartiennent à la série acétylénique.

Les oléfines s'unissent directement aux hydracides, de manière à former des corps qui sont isomériques avec les chlorures, bromures et iodures alcooliques (Wurtz). Il faut en excepter toutefois l'éthylène qui, par son union avec l'acide chlorhydrique, par exemple, donne un corps identique avec l'éther éthylchlorhydrique (Berthelot). De ces composés dérivent, par substitution des éléments de l'eau aux hydracides, des alcools qui sont isomériques avec ceux de fermentation. C'est ainsi que le chlorhydrate d'amylène donne l'hydrate d'amylène ou alcool isoamylique, isomère avec l'alcool amylique, etc.

Les carbures éthyléniques se combinent également avec un grand nombre d'autres corps, comme l'acide hypochloreux (Carius), l'acide sulfurique et l'anhydride sulfurique, etc.

3e *Série. — Carbures acétyléniques*, $C^{2n}H^{2n-2}$.

Acétylène	C^4H^2
Allylène.	C^6H^4
Crotonylène	C^8H^6
Valérylène.	$C^{10}H^8$

Les carbures de cette nouvelle série sont encore plus éloignés de la saturation que les oléfines, comme l'indique leur formule générale : ils s'unissent à 4 équivalents de chlore, de brome, d'iode; à deux molécules d'un hydracide, d'acide hypochloreux, pour former des corps saturés.

L'acétylène et l'allylène possèdent la curieuse propriété de précipiter les solutions ammoniacales cuivreuses et argentiques, tandis que les termes les plus élevés de cette série, comme le valérylène, ne jouissent pas de ce caractère, ce qui semble indiquer de nombreuses isoméries, comme dans les carbures éthyléniques.

Pour M. Friedel, les véritables homologues de l'acétylène sont les carbures que l'on obtient en décomposant à chaud par la potasse alcoolique les dérivés chlorés des acétones.

4e *Série. — Carbures camphéniques*, $C^{2n}H^{2n-4}$.

Ils comprennent les nombreux isomères de l'essence de térébenthine, dont le terme le plus important est le térébenthène.

Beaucoup de ces carbures se retrouvent dans les produits naturels, comme les térébenthines, les essences retirées des végétaux aromatiques, etc.; d'autres ont été obtenus artificiellement. Ils diffèrent entre eux, non seulement par leurs propriétés physiques, telles que l'état solide ou liquide, le pouvoir rotatoire, le point d'ébullition, mais encore au point de vue de leurs propriétés chimiques.

5e *Série. — Carbures benzéniques*, $C^{2n}H^{2n-6}$.

Ils comprennent la benzine et ses homologues, ainsi que leurs nombreux isomères ;

Benzine.	$C^{12}H^6$
Toluène.	$C^{14}H^8$

Xylène	$C^{16}H^{10}$
Cumolène.	$C^{18}H^{12}$
Cymène.	$C^{20}H^{14}$

On les désigne quelquefois sous le nom de *carbures aromatiques*. Ils ont été l'objet de nombreux travaux qui ont fait connaître leurs dérivés, surtout ceux qui se rattachent aux matières colorantes.

Voici quelques-unes de leurs propriétés générales :

1° Ils donnent avec les halogènes des produits d'addition et aussi des produits de substitutions dont la nature peut varier, suivant les conditions de l'expérience;

2° Ils sont attaqués par l'acide nitrique, avec formation de composés nitrés qui se transforment en alcaloïdes ou en composés azoïques sous l'influence des agents réducteurs;

3° Ils forment avec l'acide sulfurique des acides sulfo-conjugués qui sont utilisés pour obtenir des dérivés oxygénés, notamment des phénols et des oxyphénols;

4° Ils s'oxydent sous l'influence de différents agents oxydants pour former des acides aromatiques, comme les acides benzoïque, toluique, phtalique, téréphtalique, etc.;

5° Ils partagent avec d'autres carbures retirés du goudron de houille, la singulière propriété de se combiner avec l'acide picrique pour donner des corps cristallisés; avec le réactif de Fritzsche, ils forment notamment de belles combinaisons cristallisées et colorées.

AUTRES SÉRIES

Les autres séries sont de plus en plus pauvres en hydrogène. On obtient leurs formules d'après le même principe général, c'est-à-dire en enlevant simplement deux équivalents d'hydrogène aux carbures de la série précédente. On a alors :

6ᵉ *Série*	$C^{2n}H^{2n-8}$	Exemple :	Styrolène.	$C^{16}H^{8}$
7ᵉ *Série*	$C^{2n}H^{2n-10}$	—	Hydrure de naphtaline	$C^{20}H^{10}$
8ᵉ *Série*	$C^{2n}H^{2n-12}$	—	Naphtaline.	$C^{20}H^{8}$
9ᵉ *Série*	$C^{2n}H^{2n-14}$	—	Acénaphtène.	$C^{24}H^{10}$
10ᵉ *Série*	$C^{2n}H^{2n-16}$	—	Fluorène	$C^{26}H^{10}$
11ᵉ *Série*	$C^{2n}H^{2n-18}$	—	Anthracène	$C^{28}H^{10}$
12ᵉ *Série*	$C^{2n}H^{2n-20}$	—	Fluoranthrène.	$C^{30}H^{10}$
13ᵉ *Série*	$C^{2n}H^{2n-22}$	—	Pyrène	$C^{32}H^{10}$
14ᵉ *Série*	$C^{2n}H^{2n-24}$	—	Chrysène	$C^{36}H^{12}$
15ᵉ *Série*	$C^{2n}H^{2n-26}$	—	Dinaphtyle	$C^{40}H^{14}$

Il existe encore des carbures moins hydrogénés, par exemple ceux qui résultent de l'action de la chaleur rouge sur les produits les plus fixes de l'huile de pétrole.

Étant donné un carbure quelconque, on voit qu'il sera toujours facile de le faire rentrer dans une des séries précédentes, chaque série comprenant tous les corps homologues qui présentent le même rapport entre le carbone et l'hydrogène.

Il semblerait donc rationnel d'étudier successivement les carbures contenus dans chacune de ces divisions; mais en procédant ainsi, on séparerait les corps qui se

rapprochent le plus entre eux, ceux qui dérivent directement les uns des autres par perte d'hydrogène. Il me paraît préférable d'étudier par groupes les carbures qui renferment le même nombre d'équivalents de carbone ou qui prennent naissance dans des conditions analogues, comme les carbures polyacétyléniques. D'ailleurs, tout système d'exposition présente des avantages et des inconvénients. Il est naturel d'aller du simple au composé, de manière à commencer par les carbures les plus simples pour finir par les plus complexes. Mais avant de commencer cette exposition, il convient de s'arrêter sur quelques questions générales, d'examiner la constitution des carbures d'hydrogène, leurs formules, leurs modes généraux de préparation par analyse et par synthèse, etc.

CHAPITRE II

CONSTITUTION. — FORMULES

La constitution de la matière est une question qui a été agitée depuis l'antiquité jusqu'à nos jours, et si les modernes sont plus avancés que les anciens, il faut bien reconnaître qu'il reste beaucoup à faire, surtout en ce qui touche la constitution intime des corps.

L'école d'Élée, récusant en quelque sorte le témoignage des sens, admet que tout est immobile et immuable; elle exclut le vide et l'espace. Pour elle, le néant n'existe pas, il n'y a pas de vide et la matière remplit l'Univers, formant une masse continue dans laquelle tout mouvement est impossible.

Empédocle, Leucippe, Démocrite et leurs disciples réfutèrent le système éléatique qui nie, en somme, tout ce qui tombe sous les sens. Pour Leucippe, par exemple, la seule manière de concevoir le vide et le plein, c'est d'admettre que les corps matériels sont formés d'atomes solides et pleins, entre lesquels il y a des intervalles. Le corps n'est pas le plein ou la matière, mais un assemblage de vide et de plein, et le vide fait que la matière ne forme pas un tout continu. Ce philosophe admet que les atomes, en raison de leur extrême petitesse, échappent à nos sens, la moindre particule visible renfermant des milliers de ces atomes invisibles et indivisibles; par suite, le nombre des atomes qui constituent l'univers est indéfini; et l'espace qui les renferme, dans lequel ils nagent pour ainsi dire, est également indéfini. Il admet enfin que c'est aux atomes et à tous les atomes qu'appartient le mouvement, que celui-ci est éternel; que les atomes, en un mot, se meuvent de toute éternité dans le vide, qu'ils tourbillonnent à travers l'espace et engendrent les mondes, tels que les sens nous les révèlent.

Démocrite adopta le système de Leucippe et ses élèves amenèrent ce système à son plus haut degré de perfection.

Sans nous étendre davantage sur cette question qui a été très bien développée au point de vue historique par M. Ditte dans la première partie de cette encyclopédie, remarquons tout d'abord que ces idées atomistiques sur la nature des corps sont à peu près celles qui ont été adoptées par les modernes. Laissant de côté tout ce qui a trait aux différents états de la matière pesante, aux dimensions des particules, aux mouvements qui animent ces dernières, à leurs rapports avec la matière non pesante ou éther qui est matérielle et qui remplit tout l'espace, etc., nous ne nous occuperons ici que de la molécule et des formules dites de constitution qui ont été imaginées par les atomistes.

Dans la théorie atomique, chaque molécule définie est formée d'une agglomération d'atomes qui peuvent différer pour chaque corps simple, notamment au point de vue du poids, conformément à la théorie des équivalents. Dans l'eau, par

exemple, le volume représentant l'atome, au lieu de dire que l'eau est formée de deux volumes d'hydrogène et d'un volume d'oxygène, soit en poids deux parties d'hydrogène pour seize parties d'oxygène, on dit que ce liquide résulte de la combinaison de deux atomes d'hydrogène avec un atome d'oxygène. Si l'on adopte cette hypothèse, qui n'est, comme on le voit, qu'une réminiscence des idées développées par Leucippe, la matière comprendra :

1° Des molécules séparées entre elles par des parties vides et douées de mouvement;

2° Chaque molécule sera constituée par des particules matérielles encore plus petites, séparées entre elles, identiques ou distinctes, douées de mouvements et constituant les atomes.

Mais ici se présente une difficulté : si les atomes sont insécables et constituent le dernier degré de division de la matière, comme d'autre part l'expérience démontre que leurs poids sont souvent très différents les uns des autres et partant leurs masses, comment se fait-il que tous les corps tombent dans le vide avec la même vitesse? Ce qui est contraire à cette loi de mécanique qui veut que des forces égales impriment à des mobiles différents des vitesses proportionnelles à leurs masses. Pour lever cette difficulté, Graham admet que l'atome chimique résulte de l'agglomération d'une infinité de petites masses égales, indivisibles, infiniment petites et douées de mouvements vibratoires... Mais quelle est la nature de ces *ultimates?* L'auteur admet que tous les ultimates sont identiques et qu'ils sont animés de mouvements vibratoires qui varient d'un corps simple à l'autre. Cette conception purement spéculative présente, il est vrai, cet avantage d'être d'accord avec l'idée d'une matière universelle, unique, répandue dans tout l'Univers et constituant tous les corps. Mais quel rapport ces ultimates qui, par leur réunion, constituent la matière pondérable, présentent-ils avec la substance éthérée qui remplit l'espace? On ne peut faire ici que des hypothèses, que des raisonnements qui ne reposent plus que sur des vues de l'esprit et qui nous font rentrer dans la métaphysique, laquelle doit être bannie des sciences positives en général, et de la chimie en particulier. Revenons à la molécule.

La molécule physique étant admise, voyons l'idée que l'on s'en est faite en restreignant cette notion aux carbures d'hydrogène.

L'expérience démontre que les composés organiques renferment dans leur molécule un nombre pair d'équivalents de carbone, et tous les carbures d'hydrogène sont dans ce cas. On peut donc sans inconvénient doubler l'équivalent de cet élément et le faire égal à 12 : le poids de l'atome, pris pour unité, pesant 1, le poids de l'atome de carbone sera égal à 12. Or, l'expérience démontre que le plus simple des carbures d'hydrogène, le gaz des marais, contient exactement le quart de son poids d'hydrogène, et comme il ne peut pas renfermer moins d'un atome de carbone, il en résulte que ce gaz contient quatre atomes d'hydrogène dans sa molécule. La formule du gaz des marais est donc la suivante :

$$\begin{array}{c} \mathrm{H} \\ | \\ \mathrm{CH^4 = H{-}C{-}H} \\ | \\ \mathrm{H} \end{array}$$

Le carbone est tétratomique et ses quatre atomicités sont satisfaites par quatre atomes d'hydrogène. La molécule, qui est saturée, ne pourra plus se modifier que par substitution. Avec le chlore, par exemple, on obtiendra successivement les formènes mono, bi, tri et quadrichlorés, ce que l'expérience confirme :

$$\begin{matrix} & H & \\ & | & \\ H- & C & -Cl \\ & | & \\ & H & \end{matrix} \qquad \begin{matrix} & Cl & \\ & | & \\ H- & C & -Cl \\ & | & \\ & H & \end{matrix} \qquad \begin{matrix} & Cl & \\ & | & \\ H- & C & -Cl \\ & | & \\ & Cl & \end{matrix} \qquad \begin{matrix} & Cl & \\ & | & \\ Cl- & C & -Cl \\ & | & \\ & Cl & \end{matrix}$$

Si, par la pensée, on enlève au formène un atome d'hydrogène, on aura un résidu, le méthyle,

$$\begin{matrix} & H & \\ & | & \\ H- & C & - = CH^3 \\ & | & \\ & H & \end{matrix}$$

molécule incomplète qui, en se combinant à un atome d'hydrogène, reproduit le formène; en se combinant à un atome de chlore, le méthyle donnera le formène monochloré, chlorure de méthyle ou éther méthylchlorhydrique.

Ce méthyle est une fiction, c'est un radical hypothétique dont la conception n'est nullement nécessaire. De fait, il n'existe pas, et lorsqu'on cherche à le produire, on n'obtient que l'homologue supérieur du formène, l'hydrure d'éthylène.

Au lieu de prendre un édifice moléculaire aussi simple, si l'on prend une molécule plus complexe, le nombre des radicaux fictifs que l'on pourra imaginer sera d'autant plus considérable que la molécule elle-même sera plus compliquée, ce qui revient à dire que cette molécule pourra avoir plusieurs formules rationnelles. Gerhardt ne s'y était pas trompé; pourtant il a préconisé ces radicaux sur lesquels on s'habitue à raisonner, à considérer comme des êtres réels, de telle sorte que l'on finit par prendre ces conceptions pour des réalités. Pour une molécule qui renferme plusieurs atomes de carbone, on peut concevoir autant de radicaux que l'on veut, de telle sorte que l'on finit par tomber dans l'arbitraire le plus complet. Aussi, la théorie des radicaux, telle qu'elle a été imaginée à l'origine, a-t-elle fait place peu à peu à un autre système peut-être plus compréhensible, mais plus vague, fondé sur l'atomicité des éléments, et sur la saturation réciproque, tantôt des mêmes éléments, tantôt d'éléments différents. Seulement, ici encore, comme dans la théorie des types, les hypothèses s'accumulent à mesure que l'on considère des corps à poids moléculaire plus élevé, et le système finit par devenir inapplicable ou complètement arbitraire. Mais revenons au gaz des marais.

A une époque encore voisine de la nôtre, on a cherché à isoler le radical méthyle : la stabilité du gaz des marais, la facilité avec laquelle on y remplace un atome d'hydrogène par un atome de chlore, la possibilité de faire passer ce prétendu méthyle d'un groupe dans un autre, etc., tout semblait indiquer qu'il devait être facile d'isoler ce radical, comme on avait isolé le cyanogène par exemple. Pourquoi cette tentative est-elle restée infructueuse? Pourquoi ce méthyle semble-t-il n'avoir aucune existence réelle? Pourquoi ce corps, au moment où Frankland pensait le saisir, n'a-t-il engendré que de l'hydrure d'éthylène? On a dit que cet insuc-

cès est dû à ce que sa molécule est inachevée, à ce qu'il est incapable d'exister à l'état de fragment moléculaire avec des attractions imparfaitement équilibrées. Mais les faits viennent contredire cette explication, car l'éthylène, par exemple, est bien une molécule incomplète, puisque ce gaz se combine directement avec le chlore, à la température ordinaire. C'est sans doute pour échapper à cette objection que l'on a supposé que deux des atomicités du premier atome de carbone se sont échangées contre deux atomicités du second atome, de manière à former une molécule saturée

$$(1) \qquad \begin{array}{c} H{-}C{-}H \\ \| \\ H{-}C{-}H \end{array}$$

S'il en était ainsi, cette molécule saturée, à la manière du gaz des marais, devrait être incapable de jouer le rôle d'un radical, ce qui est contraire à l'expérience. On a cherché à donner d'autres interprétations, mais elles ne sont guère plus satisfaisantes.

Kolbe, par exemple, avait adopté pour l'éthylène la formule suivante :

$$(2) \qquad \begin{array}{l} C{-}H^3 \\ | \\ C{-}H \end{array}$$

Kriwaxin considère la molécule comme incomplète et admet la formule,

$$(3) \qquad \begin{array}{l} C{-}H^2 \\ | \\ C{-}H^2, \end{array}$$

par la raison que la chlorhydrine du glycol, préparée à l'aide de l'éthylène et de l'acide hypochloreux, donne par oxydation de l'acide monochloracétique.

Boutlerow et Ossokin ont fait des expériences qui semblent indiquer que l'éthylène renferme le groupe méthyle de la formule (2); mais ces auteurs ne s'arrêtent pas à cette conclusion qui, en se plaçant à leur point de vue, se déduit cependant logiquement de leurs expériences : ils adoptent la formule (1), le groupe éthylénique subissant, disent-ils, une transformation moléculaire dans la réaction du zinc-méthyle sur l'iodhydrine du glycol. Ainsi, bien qu'il s'agisse dans le cas actuel d'une molécule très simple, les atomistes ne sont plus d'accord pour lui donner une formule de constitution.

Dans les sciences positives, il faut se défier d'une hypothèse qui ne peut rendre compte des faits qu'à la condition d'y apporter continuellement des restrictions. En effet, dès qu'il s'agit seulement d'un corps qui renferme deux atomes de carbone dans sa molécule, comme le gaz oléfiant, à l'hypothèse de l'atomicité des éléments on ajoute une seconde hypothèse, la saturation réciproque des atomes d'un même élément, le carbone. En quoi consiste cette saturation ? Les deux atomes de carbone dans l'hydrure d'éthylène, par exemple, sont-ils simplement juxtaposés, sont-ils plus ou moins confondus ? Qu'est-ce qu'une unité d'atomicité ? autant de questions sur lesquelles les atomistes ne se sont jamais expliqués.

Il y a plus : prenons maintenant une molécule complexe, comme la benzine. Ce corps contient six atomes de carbone et six atomes d'hydrogène; il joue le rôle d'un composé saturé dans la plupart de ses réactions. Pour se rendre compte de ce caractère

fondamental, on admet que les atomes de carbone se saturent réciproquement par une et par deux affinités, de manière à laisser six atomicités libres, ce qui conduit à la structure suivante :

```
        H         H
         \       /
          C  =  C
         /       \
     H—C           C—H
         \\       //
          C  —  C
         /       \
        H         H
```

On fait donc ici une troisième hypothèse qui vient se greffer sur les deux précédentes. Mais si cette molécule est saturée, pourquoi s'unit-elle à six atomes de chlore pour donner l'hexachlorure de benzine? pourquoi existe-t-il deux benzines pentachlorées, alors que la formule ci-dessus n'en admet qu'une? Pour répondre à ces questions, on est obligé de faire de nouvelles hypothèses. Ne mérite-t-on pas dès lors le reproche que l'un de nos illustres maîtres, M. Dumas, formulait de la manière suivante, il y a un demi-siècle :

« C'est avec regret que je vois de jeunes chimistes si capables de faire un usage précieux de tous leurs moments, en consacrer même une petite partie à combiner vaguement des formules d'une manière plus ou moins probable, plus ou moins possible[1]. »

En admettant même l'atomicité des éléments comme une chose probable, sinon démontrée, les formules atomiques ne sont en réalité que des formules rationnelles qui ne nous apprennent rien sur la constitution des molécules, en dehors des faits positifs qui nous sont fournis par la théorie des équivalents. En effet, étant admis que la molécule chimique est un petit édifice formé d'atomes, une foule de questions surgissent : quelles sont les formes de ces atomes, quelles sont les positions géométriques qu'ils occupent dans l'espace, quels sont les mouvements dont ils sont animés? Au moment où les atomes s'unissent pour constituer cette molécule, il y a perte ou gain, ordinairement perte d'une certaine quantité de force vive, de telle sorte que l'atome à l'état de combinaison n'est plus le même qu'à l'état libre. Il faut tenir compte de tout cela; or, il est à noter que tous les phénomènes de mouvement, tout ce qui a trait à la thermochimie, par exemple, a toujours été laissé dans l'ombre par les partisans de la théorie atomique. Cependant ces notions sont fondamentales, et c'est dans cette direction que l'on doit diriger ses efforts pour élucider les questions de mécanique moléculaire.

Pour nous résumer, nous dirons que les formules atomiques ne sont que des formules rationnelles; qu'en se plaçant à ce point de vue, on peut les adopter toutes les fois qu'elles ne sont pas trop compliquées. C'est un langage, voilà tout. Lorsqu'elles sont compliquées, il y a avantage à les laisser de côté et à leur préférer, soit des formules brutes, soit d'autres formules rationnelles plus simples, comme les formules de M. Berthelot, qui mettent en évidence les générateurs du composé.

L'expérience démontre, par exemple, que trois molécules d'acétylène s'unissent

1. *Leçons de philosophie chimique*, 2e édition, p. 384 ; 1878.

pour former la benzine. Afin de rappeler ce mode de formation, on pourra donc représenter la benzine ainsi qu'il suit :

$$3C^4H^2 = C^{12}H^6 = C^4H^2 [C^4H^2 (C^4H^2)].$$

Le styrolène étant le résultat de la combinaison de la benzine avec l'acétylène, sa formule rationnelle sera

$$C^{16}H^8 = C^4H^2 (C^{12}H^6), \text{ etc., etc.}$$

Ces nouvelles formules rationnelles n'ont pas la prétention de nous dévoiler la structure des carbures d'hydrogène : elles se bornent à mettre en évidence les liens qui rattachent le styrolène et la benzine à l'acétylène. Si les formules atomiques étaient aussi modestes, si elles se bornaient à mettre en relief une réaction fondamentale ou un groupe de réactions caractéristiques, rien de mieux; mais le système atomique a des visées plus hautes :

« Il voudrait atteindre, dit M. Berthelot, le fond même des choses et fonder la science tout entière sur la conception qu'il imagine. Mais c'est présisément là ce qui fait, à nos yeux, l'avantage du langage des équivalents et l'illusion des partisans de la théorie atomique. En effet, le premier langage n'exclut aucune hypothèse, mais il distingue ce que la seconde théorie confond, à savoir : d'un côté, les lois générales et positives de la science, envisagées dans leur expression abstraite et certaine ; et, d'un autre côté, les hypothèses représentatives, plus ou moins arbitraires, à l'aide desquelles on s'efforce de traduire ces lois[1]. »

Dans l'exposé des principales questions de la chimie organique, nous conserverons donc, avec M. Berthelot, la notation des équivalents, notation fondée sur les rapports de poids suivant lesquels les corps se combinent entre eux ou se substituent les uns aux autres, et nous n'attacherons aux formules rationnelles, quelles qu'elles soient, qu'une importance secondaire ; elles seront utilisées indifféremment, soit pour rappeler le mode de formation des molécules, soit pour exprimer les isoméries, sans exclure systématiquement tel ou tel langage ; car, comme le dit encore si excellemment M. Berthelot, il y aurait quelque intolérance et même quelque dommage pour la science à prétendre attribuer à telle ou telle formule rationnelle une valeur dogmatique exclusive[2].

1. *Traité de chimie organique*, 2e édition, p. 7 ; 1881.
2. Même traité, p. 7.

CHAPITRE III

PRÉPARATION DES CARBURES D'HYDROGÈNE

1. *Formation des carbures d'hydrogène par analyse.*

On les obtient par analyse en décomposant une multitude de matières organiques plus complexes, ordinairement des matières ternaires renfermant un plus grand nombre d'équivalents de carbone que le corps que l'on cherche à préparer.

La méthode présente une certaine généralité lorsque la décomposition se fait suivant une loi très simple, par exemple, avec perte d'acide carbonique ou des éléments de l'eau, de manière à enlever tout l'oxygène sous l'une ou l'autre de ces deux formes.

C'est ainsi que le gaz des marais dérive de l'acide acétique par la séparation d'une molécule d'acide carbonique,

$$C^4H^4O^4 - C^2O^4 = C^2H^4.$$

Semblablement, l'acide benzoïque donne naissance à la benzine,

$$C^{14}H^6O^4 - C^2O^4 = C^{12}H^6.$$

Il suffit même de chauffer directement certains acides organiques pour qu'ils abandonnent tout leur oxygène à l'état d'acide carbonique : tel est le cas de l'acide phénylpropiolique de Glaser, lequel, chauffé à 120°, fournit l'acétènylbenzine,

$$C^{18}H^6O^4 - C^2O^4 = C^{16}H^6.$$

Mais, le plus souvent, la décomposition n'a lieu que sous l'influence d'un agent énergique, un alcali par exemple :

$$C^4H^3NaO^4 + NaHO^2 = C^2Na^2O^6 + C^2H^4.$$

Beaucoup de carbures dérivent des alcools par perte d'eau sous l'influence d'un corps déshydratant, tel que l'acide sulfurique :

$$C^4H^6O^2 - H^2O^2 = C^4H^4$$

De même, l'essence de pomme de terre, soumise à l'influence déshydratante du chlorure de zinc, fournit de l'amylène,

$$C^{10}H^{12}O^2 - H^2O^2 = C^{10}H^{10}.$$

Une réaction analogue, mais plus compliquée, se réalise avec les alcools sous l'influence des alcalis. C'est ainsi que, d'après Dumas et Stas, la baryte anhydre, en réagissant à chaud sur l'alcool, fournit un mélange d'éthylène, de gaz des marais et d'hydrogène :

« En faisant agir l'alcool sur la baryte, il se produit, à l'aide d'une température élevée, trois réactions parfaitement distinctes : dans l'une, l'alcool paraît se convertir en eau qui hydrate la baryte, et en gaz oléfiant qui se dégage ; l'autre consiste en ce que l'hydrate de baryte produit par l'action précédente réagit sur une autre portion d'alcool, donnant ainsi naissance à de l'hydrogène qui se dégage et à de l'acide acétique qui reste ; la troisième enfin consiste dans la décomposition de l'acétate de baryte lui-même, et dans le dégagement du gaz des marais qui en est la conséquence. »

« Le gaz obtenu au moyen de l'alcool sur la baryte n'est donc pas autre chose qu'un mélange, 1° de gaz oléfiant que le chlore transforme en liqueur des Hollandais ; 2° de gaz des marais que le chlore transforme en C^2Cl^4 ; 3° de gaz hydrogène ; et 4° probablement d'oxyde de carbone[1]. »

Dans la première phase, il se forme sans doute de l'alcoolate de baryte, lequel, sous l'influence de la chaleur, se dédouble précisément en éthylène, formène et hydrogène (Destrem).

Chose curieuse, l'alcoolate de chaux ne se comporte pas de la même manière : il se dédouble par la chaleur en acétone et en un mélange gazeux qui contient à la fois du propylène, de l'étylène, du gaz des marais et de l'hydrogène. On s'est assuré que l'alcoolate employé ne contient pas d'acétate de chaux, car il peut régénérer par l'eau la quantité d'alcool exigée par la théorie. Contrairement à ce que l'on aurait pu penser, tandis que la proportion des gaz absorbables par le brome diminue à mesure que l'alcoolate a un équivalent plus élevé, la quantité du gaz des marais augmente, alors que la proportion d'hydrogène reste sensiblement constante, lorsqu'il s'agit des alcoolates de baryte. Au contraire, la décomposition des alcoolates de chaux par la chaleur a lieu d'une manière très uniforme. Ces faits sont mis en évidence par le tableau suivant[2] :

Éthylalcoolate de baryte.		Propylalcoolate de baryte.	Butylalcoolate de baryte.	Amylalcoolate de baryte.
Gaz absorbé par Br	46,0	23,5	15,5	12,0
Gaz des marais	27,8	48,2	57,7	66,0
Hydrogène	26,2	28,3	25,8	22,9
	100,0	100,0	100,0	100,0

Éthylalcoolate de chaux.		Propylalcoolate de chaux.	Butylalcoolate de chaux.	Amylalcoolate de chaux.
Acétone		»	»	»
Gaz absorbé par Br	7,0	6,5	6,8	4,7
Gaz des marais	13,6	15,0	16,2	14,1
Hydrogène	79,4	78,5	77,0	81,2
	100,0	100,5	100,0	100,0

1. *Annales de chimie et de physique*, t. XXIII, p. 162 ; 1840.
2. Même recueil, t. XXVII, p. 49 ; 1882.

L'anhydride phosphorique est aussi très efficace pour effectuer la séparation des éléments de l'eau en réagissant sur les alcools.

Non seulement les acides organiques et les alcools peuvent donner naissance à des carbures d'hydrogène, mais les aldéhydes, les acétones et beaucoup d'autres composés ternaires sont dans le même cas.

C'est ainsi que lorsqu'on traite le camphre par le perchlorure de phosphore, on obtient un composé chloré qui perd son chlore par le sodium et fournit un camphène cristallisé (de Montgolfier) :

$$C^{20}H^{16}Cl^2 + Na^2 = 2NaCl + C^{20}H^{16}.$$

L'introduction des haloïdes dans les molécules organiques permet du reste de préparer un grand nombre de carbures d'hydrogène. Rappelons que les dérivés chlorés des acétones, décomposés par la potasse alcoolique, fournissent les homologues de l'acétylène (Friedel). De même que le méthylchloracétol donne l'allylène, le chlorométhylbutyrol, dérivé chloré du méthylbutyrile, fournit le propylacétylène :

$$C^6H^6Cl^2 - 2HCl = C^6H^4.$$
$$C^{16}H^{10}Cl^2 - 2HCl = C^{16}H^8.$$

Le méthylchlorobenzol, dérivé chloré du méthylbenzoyle, donne semblablement l'acéténylbenzine de Glaser :

$$C^{16}H^{10}Cl^2 - 2HCl = C^{16}H^8.$$

Le brome, en réagissant directement sur l'acide succinique, engendre par réduction l'hydrure d'éthylène tétrabromé, dérivé normal de l'hydrure d'éthylène (Bourgoin) :

$$C^8H^6O^8 + 4Br^2 = 4HBr + C^4H^2Br^4.$$

L'acide iodhydrique est un puissant réducteur qui permet de changer la glycérine en propylène (Berthelot et de Luca); la mannite et la dulcite en hydrure d'hexylène; l'érythrite en butylène (de Luynes); la quercite en benzine (Prunier), etc. On reviendra plus tard sur ces réactions.

C'est par un mécanisme analogue aux précédents, c'est-à-dire par des phénomènes de désoxydation ou de déshydratation, que l'on peut se rendre compte de la formation des carbures d'hydrogène par électrolyse : sous l'influence de l'oxygène qui prend naissance au pôle positif, une partie du carbone et une partie de l'hydrogène peuvent se détacher de la molécule pour former de l'acide carbonique et de l'eau. Électrolyse-t-on une solution concentrée et modérément alcaline d'acétate de potassium, on recueille au pôle positif un mélange d'acide carbonique et d'hydrure d'éthylène :

$$C^4H^3KO^4 = \underbrace{K}_{\text{Pôle N}} + \underbrace{(C^4H^3O^3 + O)}_{\text{Pôle P}}.$$

Au pôle positif,

$$2(C^4H^3O^3 + O) = 2C^2O^4 + C^4H^6.$$

Kékulé a démontré que les succinates alcalins, soumis à des actions analogues, donnent de l'éthylène. J'ai fait voir que l'acétylène prend simultanément naissance

par suite d'une oxydation plus profonde, l'oxygène mis en liberté au pôle positif brûlant successivement les éléments combustibles de l'acide anhydre :

$$(C^8H^4O^6 + O^2) = 2C^2O^4 + C^4H^4.$$
$$(C^8H^4O^6 + 2O^2) = 2C^2O^4 + C^4H^2 + H^2O^2.$$

Un carbure d'hydrogène étant donné, on peut ordinairement en dériver d'autres carbures par hydrogénation ou déshydrogénation, d'après des méthodes générales qui seront exposées plus loin.

Les carbures d'hydrogène ne prennent pas toujours naissance à l'aide de réactions aussi simples et aussi régulières que celles qui viennent d'être exposées.

Souvent il n'existe aucun rapport simple entre le corps décomposé et les carbures auxquels il donne naissance.

L'acide oléique, distillé avec un alcali, fournit des carbures éthyléniques, éthylène, propylène, butylène, et un grand nombre d'autres carbures.

Lorsqu'on distille des acides gras bruts dans un courant de vapeur d'eau surchauffée, on obtient un produit huileux qui est un mélange de carbures saturés, dont le terme le plus simple est l'hydrure d'amylène (Cahours et Demarcay). Ces corps sont identiques à ceux que l'on rencontre dans les pétroles d'Amérique, ce qui semble indiquer que ces derniers tirent leur origine de composés renfermant le carbone et l'hydrogène à équivalents égaux, comme les corps gras et les corps analogues.

Les matières organiques complexes, telles que le bois, le succin, les résines, la houille, donnent naissance à de nombreux carbures sous l'influence de la chaleur.

Dans la distillation du bois pour la préparation de l'acide pyroligneux, il se produit constamment des matières goudronneuses et une certaine quantité d'huile volatile renfermant des carbures dont le point d'ébullition, d'après Woelkel, varie de 150 à 200 degrés. L'eupione de Reichenbach, obtenue dans la distillation sèche du bois, paraît être un mélange de divers hydrocarbures contenant, d'après Frankland, une quantité notable d'hydrure d'amylène, Voelkel admet que le goudron de bois de hêtre contient du toluène, du xylène et des carbures répondant à la formule n. (C^6H^4).

Lorsque l'on fait tomber des matières résineuses, notamment du brai sec, dans un cylindre de fonte garni de coke et porté au rouge cerise, on recueille des gaz carburés propres à l'éclairage et un liquide huileux fort abondant qui a été l'objet d'un examen approfondi de la part de Pelletier et Walter. Ce liquide contient de la naphtaline, et la partie la plus volatile (vive essence) est constituée par du toluène.

Les baumes qui sont le plus souvent des mélanges de matières résineuses, fournissent également des carbures à la distillation. Le baume de Tolu donne du toluène ; le styrax liquide et le baume du Pérou, du styrolène et du métastyrol, etc.

Mais les carbures les plus remarquables, dérivés des matières organiques, sont ceux que l'on retire du goudron de houille : la benzine et ses homologues, le diphényle, la naphtaline, le fluorène, l'acénaphtène, l'anthracène, etc. La complexité du goudron de houille est une conséquence nécessaire de la théorie générale des carbures pyrogénés, comme on l'exposera plus loin

Les carbures d'hydrogène prennent encore naissance dans des conditions spéciales, en dehors de la décomposition des matières organiques.

En traitant la fonte blanche manganésifère, contenant 4 à 5 pour 100 de carbone, par l'acide chlorhydrique ou mieux par l'acide sulfurique étendu, on obtient un mélange de carbures éthyléniques et forméniques; ces derniers, dont le point d'ébullition commence vers 155 degrés, renferment notamment de l'hydrure de décyle $C^{20}H^{22}$, isomérique ou identique avec le diamyle; puis les homologues supérieurs :

L'hydrure d'undécyle.	$C^{22}H^{24}$.
— de duodécyle	$C^{24}H^{26}$.
— de tridécyle.	$C^{26}H^{28}$.
— de tétradécyle	$C^{28}H^{30}$.
— de pentadécyle.	$C^{30}H^{32}$.
— d'hexadécyle.	$C^{32}H^{34}$.

Tous ces carbures paraissent identiques à ceux qui existent dans le sol et qui constituent les pétroles du commerce. Ils peuvent même prendre naissance sous la seule influence de l'eau pure réagissant à l'ébullition sur une fonte très manganésifère (Cloëz).

La décomposition des substances organiques liquides par l'étincelle électrique détermine la production de carbures d'hydrogène à quatre équivalents de carbone (Truchot).

Pour réaliser cette expérience, on fait éclater au sein du liquide, contenu dans un ballon C, une série d'étincelles obtenues à l'aide d'une bobine d'induction;

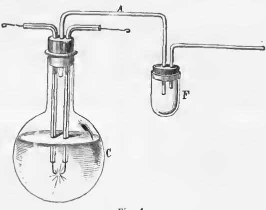


Fig. 1.

il se dégage des bulles gazeuses que l'on recueille sur le mercure au moyen d'un tube abducteur A. Chaque bulle qui s'élève est immédiatement soustraite à l'action de la chaleur produite par l'étincelle, à la condition cependant de chauffer le liquide à une température voisine de son point d'ébullition. Un petit flacon F, refroidi au besoin, placé entre le ballon et la cuve, permet de condenser en grande partie les vapeurs qui accompagnent nécessairement les gaz (Fig. 1).

Dans ces conditions, l'amylène et son hydrure, l'éther, l'alcool, l'aldéhyde, etc.,

donnent du gaz des marais, de l'acétylène, de l'éthylène et probablement de l'hydrure d'éthylène, le tout accompagné d'oxyde de carbone, sans acide carbonique ni vapeur d'eau. Toutefois, les carbures non saturés, comme l'amylène, les carbures benzéniques, l'essence de térébenthine, donnent lieu simultanément à un dépôt de carbone.

II. *Formation des carbures d'hydrogène par synthèse.*

La plupart des composés organiques résultent de l'union de quatre corps élémentaires, le carbone, l'hydrogène, l'oxygène et l'azote, unis deux à deux, trois à trois, quatre à quatre. Les composés quaternaires, qui renferment à la fois ces 4 éléments, peuvent être obtenus à l'aide des composés ternaires, c'est-à-dire avec ceux qui renferment seulement du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène; ceux-ci, à leur tour, peuvent être formés synthétiquement avec les composés binaires, contenant simplement du carbone et de l'hydrogène, de telle sorte que tout le problème synthétique se trouve, en dernière analyse, ramené à la synthèse des carbures d'hydrogène. Ce problème, entouré à l'origioe de grandes difficultés et regardé pendant longtemps comme inabordable par la plupart des chimistes, a été en grande partie résolu par M. Berthelot. Voici la marche suivie par ce savant pour réaliser ses admirables synthèses :

1° Transformation des composés oxygénés du carbone en carbures d'hydrogène;

2° Transformation du sulfure de carbone et des chlorures de carbone en carbures d'hydrogène;

3° Formation des carbures complexes par l'action de la chaleur sur les acétates et les butyrates;

4° Combinaison directe du carbone avec l'hydrogène : formation des carbures pyrogénés.

De nouvelles synthèses ont été effectuées par d'autres chimistes, tels que Fittig et Tollens, Friedel et Crafts, Landolph, Lippmann, Wurtz, Zincke, etc.

La transformation des composés oxygénés du carbone en carbures d'hydrogène a pour point de départ la combinaison directe de l'oxyde de carbone avec les éléments de l'eau. Cette réaction s'effectue en traitant en vase clos l'oxyde de carbone par la potasse caustique, d'où résulte de l'acide formique ou plus exactement du formiate de potassium :

$$C^2O^2 + KHO^2 = C^2HKO^4.$$

On transforme ce sel en formiate de baryte, et ce dernier sel, soumis à l'action de la chaleur, se scinde en deux séries distinctes de composés : une partie du carbone régénère des composés oxygénés, acide carbonique, oxyde de carbone, eau; l'autre portion reste en combinaison avec l'hydrogène, ce qui fournit du gaz des marais, de l'éthylène, du propylène, conformément aux équations suivantes :

$$4C^2HBaO^4 = 2C^2Ba^2O^6 + C^2O^4 + C^2H^4.$$
$$8C^2HBaO^4 = 4C^2Ba^2O^6 + 2C^2O^4 + C^4H^4 + 2H^2, \text{ etc.}$$

En résumé, l'oxyde de carbone, uni aux éléments de l'eau, donne de l'acide

formique et le formiate de baryte développe à la distillation sèche des carbures forméniques et éthyléniques.

On parvient à des résultats analogues en remplaçant les composés oxygénés du carbone par le sulfure de carbone. Ce corps cède facilement son soufre aux réactifs, d'où résulte du carbone qui, par sa mise en liberté, se combine aisément à l'hydrogène. Pour réaliser cette transformation, on fait arriver dans un tube de porcelaine chauffé au rouge sombre et contenant du cuivre, un courant gazeux de sulfure de carbone et d'acide sulfhydrique; le métal s'empare du soufre contenu dans les deux composés, une portion de l'hydrogène reste libre, et une autre s'unit au carbone mis à nu, de telle manière que l'on obtient un mélange gazeux qui renferme à la fois de l'hydrogène, du formène, de l'éthylène, de la naphtaline et quelques traces de matières goudronneuses contenant vraisemblablement des carbures encore plus condensés.

En remplaçant, dans cette expérience, l'acide sulfhydrique par l'hydrogène phosphoré, préparé par l'action de l'eau sur le phosphure de calcium, on obtient également un mélange de formène et de gaz oléfiant. On augmente la proportion de ces deux gaz en faisant réagir sur du fer métallique un mélange de sulfure de carbone, d'hydrogène sulfuré et d'oxyde de carbone. Il est à noter que dans toutes ces expériences une grande quantité d'hydrogène reste en liberté, en raison sans doute de la faiblesse des affinités de cet élément pour le carbone.

Pour mettre en évidence l'éthylène dans toutes ces réactions, on fait barboter le gaz dans du brome; on isole le bromure d'éthylène et on régénère le gaz oléfiant en traitant ce bromure en vase clos et à 275 degrés par l'eau, le cuivre et l'iodure de potassium, conformément à la méthode imaginée par M. Berthelot.

Pour isoler le formène des gaz étrangers qui l'accompagnent, notamment de l'hydrogène, on agite le mélange gazeux avec de l'alcool absolu, et on chauffe le liquide ainsi saturé dans un petit ballon exactement rempli. Le gaz recueilli, lavé à l'acide sulfurique concentré pour enlever les vapeurs d'alcool, fournit par combustion un volume d'acide carbonique, en absorbant deux volumes d'oxygène.

Lorsque l'on dirige un mélange de gaz des marais et d'oxyde de carbone dans un tube de verre vert chauffé au rouge et rempli de pierre ponce, il se forme une quantité notable de propylène que l'on peut isoler au moyen du brome :

$$2C^2H^4 + C^2O^2 = C^6H^6 + H^2O^2.$$

Vaporise-t-on un chlorure de carbone dans un courant d'hydrogène et fait-on passer la vapeur dans un tube analogue au précédent, chauffé à une température comprise entre le rouge sombre et le rouge vif, on obtient également des carbures d'hydrogène.

Dans les conditions précitées, le perchlorure de carbone C^2Cl^4, le sesquichlorure C^4Cl^6, et le protochlorure C^4Cl^4 fournissent du gaz de marais et une quantité considérable d'éthylène, tandis que le chlorure de Julin ou benzine perchlorée, $C^{12}Cl^6$, se transforme en naphtaline (Berthelot).

On peut admettre que le formène résulte de la substitution directe du chlore par l'hydrogène dans le perchlorure :

$$2C^2Cl^4 + 4H^2 = C^2H^4 + 4HCl.$$

Tandis que le gaz oléfiant tire probablement son origine de la réaction bien connue en vertu de laquelle le perchlorure se scinde au rouge en chlore et en éthylène perchloré :

$$2C^2Cl^4 = C^4Cl^4 + 2Cl^2.$$
$$C^4Cl^4 + 4H^2 = C^4Cl^4 + 4HCl.$$

La production du même gaz à l'aide du sesquichlorure s'explique tout aussi facilement :

$$C^4Cl^6 + 5H^2 = C^4H^4 + 6HCl.$$

Quant au chlorure de Julin, il donne de la naphtaline par une réaction plus compliquée, sans qu'un autre carbure gazeux prenne simultanément naissance en proportion sensible.

Pour faire la synthèse de carbures plus compliqués que ceux qui précèdent, M. Berthelot a opéré, non plus sur les composés binaires du carbone, mais sur les carbures auxquels ils donnent naissance dans les réactions qui viennent d'être exposées. Soit le gaz oléfiant :

En le combinant aux éléments de l'eau, on obtient l'alcool éthylique, identique avec l'alcool de vin; celui-ci, soumis à des actions oxydantes, se change avec facilité en acide acétique, lequel, plus riche en carbone et en hydrogène que son homologue inférieur, l'acide formique, doit fournir des carbures plus compliqués.

L'acide acétique est très stable. Toutefois, lorsqu'on oblige ses vapeurs à traverser un tube chauffé au rouge, on constate la formation de la benzine et de la naphtaline ; le même phénomène est obtenu directement avec l'alcool. Mais les résultats sont plus concluants lorsque l'on expérimente sur les acétates alcalins.

Que l'on chauffe dans une cornue de l'acétate de soude parfaitement desséché, mélangé au préalable avec de la chaux sodée, on obtiendra, comme on sait, du formène; mais si avant de recueillir ce gaz, on le fait barboter dans un petit flacon contenant du brome, on séparera de l'éthylène, du propylène, du butylène, de l'amylène, etc., le tout à l'état de bromures que l'on pourra séparer par des distillations fractionnées. On isolera, comme produit principal, un liquide bouillant vers 145 degrés, lequel est du bromure de propylène. Comme résidu, il restera des bromures qui ne peuvent distiller sans décomposition sous la pression ordinaire et qui correspondent évidemment à des carbures encore plus condensés que l'amylène.

Les formiates et les acétates ne sont pas les seuls sels qui puissent engendrer des carbures d'hydrogène sous l'influence de la chaleur. C'est ainsi que les butyrates, d'après M. Berthelot, donnent non seulement des carbures qui renferment 8 équivalents de carbone, comme le butylène, mais encore de l'amylène et une petite quantité d'homologues supérieurs.

Il est donc démontré, par ce qui précède, que la formation des hydrocarbures dans la distillation sèche des corps organiques, en présence des alcalis, répond à de véritables synthèses. En d'autres termes, étant donné une substance organique, on peut en dériver des carbures qui renferment dans leur molécule plus de carbone que la substance primitive. Ces réactions s'appliquent aux matières les plus diverses ; mais leur caractère synthétique ne peut être mis en évidence qu'à l'aide de corps dont la molécule est peu compliquée. Pour ceux dont la molécule est très complexe, il s'agit évidemment le plus souvent d'une formation analytique, comme

dans le cas de la production des carbures éthyléniques par la décomposition de l'acide oléique, ou même simplement de la préparation du gaz des marais à l'aide des acétates.

En poursuivant ses études synthétiques, M. Berthelot a singulièrement simplifié le problème qu'il s'était proposé au début de ses recherches : il est parvenu à unir directement le carbone à l'hydrogène sous l'influence de l'arc électrique, de manière à produire un carbure fondamental, le protohydrure de carbone ou acétylène :

$$C^4 + H^2 = C^4H^2.$$

Ce gaz, chauffé en vase clos avec de l'hydrogène, engendre l'éthylène,

$$C^4H^2 + H^2 = C^4H^4.$$

Lequel donne à son tour, dans des conditions analogues, l'hydrure d'éthylène :

$$C^4H^4 + H^2 = C^4H^6.$$

Ce n'est pas tout. L'acétylène, chauffé seul cette fois, se change directement en benzine :

$$3C^4H^2 = C^{12}H^6.$$

Que l'on fasse maintenant réagir l'éthylène sur la benzine, la combinaison sera intégrale, ce qui fournit du styrolène,

$$C^{12}H^6 + C^4H^4 = C^{16}H^8.$$

Le styrolène engendre à son tour la naphtaline, sans doute par suite de la décomposition de l'hydrure de napthaline primitivement formé :

$$C^{16}H^8 + C^4H^2 = C^{20}H^{10}.$$
$$C^{20}H^{10} - H^2 = C^{20}H^8.$$

Le même acétylène se combine intégralement avec l'éthylène pour constituer un nouveau carbure de synthèse, l'éthylacétylène :

$$C^4H^2 + C^4H^4 = C^8H^6.$$

On conçoit que ces réactions sont pour ainsi dire indéfinies et n'ont d'autres limites que la stabilité des corps que l'on veut obtenir.

En résumé, la benzine, le styrolène, l'hydrure de naphtaline, ont été obtenus par l'union de plusieurs molécules d'acétylène, ces corps renfermant les mêmes éléments, unis dans les mêmes proportions, mais avec des condensations différentes. Ce sont là des synthèses totales, puisque l'on prend pour point de départ les deux éléments constituants, le carbone et l'hydrogène libres.

Depuis que M. Berthelot a fait connaître les résultats qui précèdent, le champ de la synthèse des carbures s'est singulièrement élargi et de nouvelles méthodes ont été imaginées pour produire artificiellement une multitude de carbures nouveaux ou anciennement connus.

Parmi ces méthodes, il faut citer en première ligne celles qui permettent d'unir les carbures dans les conditions de l'état naissant, notamment la méthode dont

M. Wurtz s'est servi dès l'année 1855 pour la préparation des radicaux mixtes alcooliques.

Traite-t-on l'héther butyliodhydrique par le sodium, tout l'iode est éliminé, ce qui fournit le butyle, carbure déjà préparé par Kolbe en électrolysant le valérianate de potassium :

$$2C^8H^9I + 2Na - 2NaI = C^{16}H^{18} = C^8H^8(C^8H^{10}).$$

Que l'on traite maintenant de la même manière par le sodium un mélange à équivalents égaux d'iodure de butyle et d'iodure d'éthyle, on aura l'étlyle-butyle de M. Wurtz :

$$C^4H^5I + C^8H^9I + 2Na = 2NaI + C^4H^4(C^8H^{10}).$$

Fittig et Tollens ont mis heureusement à profit cette méthode pour faire la synthèse des homologues de la benzine et de leurs isomères; en attaquant, par exemple, au moyen du sodium et en proportions équivalentes, un mélange d'éther méthyliodhydrique et de benzine monobromée, on obtient la méthylbenzine, identique avec le toluène :

$$C^{12}H^5Br + C^2H^3I + 2Na = NaBr + NaI + C^{14}H^8.$$

Ce nouveau carbure, traité à son tour de la même manière, fournira le méthyltoluène ou xylène :

$$C^{16}H^{10} = C^2H^2(C^{14}H^8) = C^2H^2[C^2H^2(C^{12}H^6)],$$

corps isomérique et non identique avec l'éthylphényle, obtenu en attaquant le bromobenzol par l'éther bromhydrique ordinaire :

$$C^{12}H^5Br + C^4H^4(HBr) + 2Na = 2NaBr + C^4H^4(C^{12}H^6).$$

Cette méthode est très générale.

Elle a été appliquée à la synthèse d'un grand nombre de carbures. C'est ainsi qu'en attaquant par le sodium un mélange d'iodure de méthyle et d'iodure d'allyle, on obtient le méthyle-allyle, l'un des isomères du butylène.

L'emploi des radicaux métalliques permet d'effectuer des synthèses analogues. A l'exemple de M. Wurtz, fait-on réagir l'éthylène bromé sur le zinc-éthyle, on formera un nouveau butylène, l'éthyle-vinyle,

$$C^4H^5Zn = C^4H^3Br = BrZn + C^8H^8.$$

En traitant un mélange de benzine bromée et d'acide monochloracétique par de l'argent ou du cuivre en poudre, dans le but d'opérer la synthèse d'acides aromatiques, Zincke a obtenu tout d'abord une matière résineuse. Afin de modérer la réaction, il eut l'idée de se servir comme dissolvant des hydrocarbures du goudron de houille; il s'aperçut que ces derniers corps entraient en réaction, de manière à donner naissance à de nouveaux carbures d'hydrogène. Un mélange de chlorure de benzyle et de benzine, attaqué par la poussière de zinc, lui donna un corps qu'il appela diphénylméthane :

$$C^{14}H^7Cl + C^{12}H^6 = HCl + C^{26}H^{12}.$$

En substituant le toluène à la benzine, on obtient le benzyle-toluène,

$$C^{14}H^7Cl + C^{14}H^8 = HCl + C^{28}H^{14},$$

corps isomère avec le dibenzyle et très rapproché du ditolyle que Fittig a préparé en faisant réagir le sodium sur le bromotoluène solide.

Ce corps est également isomérique avec le diphényléthane, que Radziszewski a formé en traitant le phénylbrométhyle par la benzine et la poudre de zinc, et que Goldschmiedt a préparé en soumettant à l'action de l'amalgame de sodium le phényltrichloréthane.

Baeyer et plusieurs de ses élèves ont étudié l'action des carbures aromatiques sur les aldéhydes, les alcools, les phénols, le chloral, le méthylal, etc.

Dans ces curieuses réactions, l'oxygène des composés ternaires s'empare de l'hydrogène des corps aromatiques pour former de l'eau, d'où résultent de nouveaux carbures d'hydrogène.

D'après Baeyer, ajoute-t-on goutte à goutte de la paraldéhyde dans de l'acide sulfurique concentré et fortement refroidi, puis introduit-on de la benzine, le mélange renferme du diphényléthane :

$$C^4H^4O^2 + 2C^{12}H^6 - H^2O^2 = C^{28}H^{14}.$$

Le méthylal et le toluène, dissous dans un mélange à volumes égaux d'acide acétique cristallisable et d'acide sulfurique, donnent le dicrésyle-méthane :

$$2C^{14}H^8 + C^2H^2O^2 = H^2O^2 + C^{30}H^{16}.$$

Les vapeurs de ce corps, en passant dans un tube chauffé au rouge, perdent de l'hydrogène, ce qui fournit un nouveau carbure qui possède la formule du méthylanthracène :

$$C^{30}H^{16} - 2H^2 = C^{30}H^{12} = C^2H^2(C^{28}H^{10}).$$

Fischer a obtenu le même carbure par la décomposition du dicrésyléthane.

Meyer a formé le diphényle-méthane par l'action de l'acide sulfurique sur un mélange d'alcool benzylique et de benzine.

Hemilian a étendu ces réactions aux alcools secondaires : en versant de l'anhydride phosphorique dans une solution de benzhydrol et de benzine, on obtient un beau corps cristallisé, le triphényle-méthane, identique avec le carbure d'hydrogène découvert par Kékulé et Franchimont :

$$C^{26}H^{12}O^2 + C^{12}H^6 - H^2O^2 = C^{38}H^{16}.$$

On conçoit que ces réactions puissent être variées à l'infini et fournir une multitude de carbures identiques ou isomériques entre eux.

Une méthode analogue aux précédentes a été imaginée par Friedel et Crafts. Voici en quoi elle consiste :

Lorsque l'on fait réagir l'aluminium métallique en feuilles minces ou en limaille sur les chlorures organiques, la réaction s'opère à chaud avec dégagement d'acide chlorhydrique, formation de chlorure d'aluminium qui détermine la réaction finale. En effet, ajoute-t-on ce corps à du chlorure d'amyle, par exemple, il se produit à froid un vif dégagement gazeux, accompagné de nombreux hydrocarbures, les uns gazeux, les autres liquides, et dont le point d'ébullition peut s'élever au-dessus de celui du mercure. Les premiers termes appartiennent à la série saturée

$$C^{2n}H^{2n+2},$$

tandis que les autres sont d'autant plus pauvres en hydrogène que la complication moléculaire est plus considérable. Il y a là une méthode générale de synthèse capable de fournir non seulement des carbures d'hydrogène, mais encore des aldéhydes, des acétones, des acides aromatiques. Ajoutons que ce procédé s'applique aussi bien aux bromures et aux iodures qu'aux chlorures organiques.

Lorsque l'on additionne, par exemple, de chlorure d'aluminium un mélange de chlorure d'amyle et de benzine, plusieurs produits prennent naissance, notamment l'amylbenzine :

$$C^{10}H^{11}Cl + C^{12}H^{6} = HCl + C^{10}H^{10}(C^{12}H^{6}).$$

Dans les mêmes conditions, l'éther méthylchlorhydrique et la benzine fournissent la méthylbenzine ou toluène :

$$C^{2}H^{3}Cl + C^{12}H^{6} = HCl + C^{2}H^{2}(C^{12}H^{6}).$$

Au chlorure d'aluminium on peut substituer soit le bromure, soit l'iodure d'aluminium.

Les mêmes réactions s'effectuent lorsqu'on substitue aux dérivés éthérés de la série grasse ceux de la série aromatique. Le chlorure de benzyle, par exemple, réagit sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium pour former du benzylphénylméthane :

$$C^{14}H^{7}Cl + C^{6}H^{6} = HCl + C^{26}H^{12}.$$

Friedel et Crafts se sont assurés que l'attaque a lieu avec les composés qui renferment plusieurs équivalents de chlore : que l'on chauffe le chlorure d'aluminium avec du chloroforme ou du tétrachlorure de carbone, de l'acide chlorhydrique se dégagera avec une régularité parfaite, jusqu'à disparition complète des composés chlorés. Le chloroforme donne du triphénylméthane que Kékulé et Franchimont ont obtenu les premiers par l'action du mercure-phényle sur le chlorobenzol; le tétrachlorure de carbone fournit un nouveau carbure, le tétraphénylméthane :

$$C^{2}Cl^{4} + 4C^{12}H^{6} = 4HCl + C^{50}H^{20}.$$

Le chlorure d'aluminium ne jouit pas seul de la propriété de déterminer ces curieuses réactions : d'autres chlorures métalliques sont susceptibles de se comporter d'une manière analogue. Il est probable que le zinc en poudre, utilisé par Zincke, comme on l'a vu plus haut, pour faire la synthèse de divers carbures, doit ses propriétés à des causes analogues; en effet, l'expérience démontre qu'il se forme d'abord du chlorure de zinc, lequel agit pour son propre compte, tandis que le métal qui a déjà consommé une partie de chlorure organique, continue à en diminuer la proportion en fournissant de l'hydrogène au contact de l'acide chlorhydrique.

Le chlorure ferrique réagit vivement à froid sur un mélange de benzine et de chlorure de benzyle, avec dégagement d'acide chlorhydrique et production de diphénylméthane; le chlorure ferreux est moins efficace, car il ne réagit qu'à chaud et l'ébullition doit être longtemps soutenue pour terminer l'opération.

Les chlorures de magnésium, de cobalt, de cuivre, le beurre d'antimoine, donnent lieu à des actions appréciables dans les mêmes conditions d'expérimentation.

Ces réactions ont été utilisées par plusieurs chimistes pour effectuer la synthèse de carbures nouveaux ou déjà connus.

En amenant dans la benzine, additionnée de chlorure d'aluminium, un courant régulier d'éthylène, Balsohm a obtenu simultanément de l'éthylbenzine, de la diéthylbenzine et de la triéthylbenzine : la réaction principale consiste donc dans la fixation directe de l'éthylène sur la benzine, réaction qui peut s'accomplir plusieurs fois, de manière à former des carbures de plus en plus compliqués.

Silva a obtenu le diphénylpropylène par l'action du chlorure d'aluminium sur un mélange de benzine et de chlorure de propylène.

Ziegler et Kolbe ont préparé un isomère du cymène en opérant sur un mélange de toluène et d'iodure d'isopropyle.

A l'aide du chlorure de méthyle, Jacobsen a transformé le métaxylène en mésitylène ; ce dernier corps, traité par la méthode de Friedel et Crafts, donne l'isodurol, la penta et l'hexaméthylbenzine, etc.

Dans toutes ces synthèses, on peut admettre que le chlorure d'aluminium réagit sur les hydrocarbures, la benzine par exemple, avec formation d'acide chlorhydrique et production d'une combinaison organométallique renfermant le résidu des molécules de benzine et de chlorure d'aluminium :

$$C^{12}H^{6} + Al^{2}Cl^{6} = HCl + (C^{12}H^{5}.Al^{2}Cl^{5}).$$

C'est sur ce composé que réagirait à son tour le chlorure organique en reproduisant le chlorure d'aluminium et en donnant naissance à un hydrocarbure de synthèse :

$$C^{10}H^{11}Cl + (C^{12}H^{5}Al^{2}Cl^{5}) = Al^{2}Cl^{6} + C^{10}H^{10}(C^{12}H^{6}).$$

Telle est l'explication donnée par les auteurs de la méthode.

Ils ajoutent judicieusement :

« Si notre hypothèse est bonne, on verra une fois de plus une de ces actions de présence expliquée par une réaction successive et transitoire à laquelle le corps qui semble y assister passivement prend part par petites fractions, se régénérant à mesure, de manière à se trouver à la fin en proportions à peu près égales à celles du commencement de la réaction [1]. »

A la synthèse des carbures d'hydrogène se rattache une question capitale qui a été surtout étudiée par M. Berthelot, celle qui a trait aux phénomènes calorifiques qui accompagnent la combinaison directe du carbone avec l'hydrogène. Tantôt la combinaison est endothermique, c'est-à-dire répond à une absorption de chaleur, comme dans le cas de l'acétylène et de l'éthylène ; tantôt elle est exothermique, c'est-à-dire qu'il y a perte d'énergie en passant des corps composants au corps composé, comme pour le formène et l'hydrure d'éthylène.

La combinaison directe du carbone avec l'hydrogène pour constituer l'acétylène ne peut avoir lieu que sous l'influence d'une énergie étrangère, capable de fournir la quantité de chaleur nécessaire pour déterminer la réaction, et vraisemblablement cette énergie est utilisée pour détruire les polymérisations du carbone et amener cet élément à l'état gazeux, de telle sorte que la combinaison elle-même du car-

1. *Comptes rendus*, t. LXXXV, p. 77 ; 1877.

bone gazeux avec l'hydrogène s'effectue à la manière ordinaire, c'est-à-dire avec dégagement de chaleur. Voici comment M. Berthelot s'exprime à ce sujet :

« Il est permis de supposer que l'électrisation, ou plutôt l'échauffement que l'arc électrique détermine, a pour résultat de changer l'état isomérique du carbone, en le ramenant à un état comparable à celui d'un gaz non condensé, tel que l'hydrogène. On réaliserait ainsi un travail supérieur à l'absorption totale de chaleur observée dans la combinaison. Puis, la combinaison elle-même, devenue possible, s'effectuerait directement et avec ses caractères ordinaires, c'est-à-dire avec dégagement de chaleur, entre le carbone gazeux et l'hydrogène gazeux [1]. »

L'influence si remarquable de l'arc électrique dans la synthèse de l'acétylène se trouverait ramenée à la simple action de l'échauffement.

Considérée à ce point de vue, l'étincelle électrique possède, dans la synthèse, une efficacité dont on se rend aisément compte. C'est ainsi que, sous son influence, le gaz des marais fournit une grande quantité d'acétylène, lequel se change en carbures condensés sous l'influence de la chaleur. En effet, M. Berthelot s'est assuré que la benzine en vapeur existe dans les produits gazeux de cette réaction ; que la matière charbonneuse, qui se dépose contre les parois de l'appareil, renferme une notable quantité de carbures goudronneux et condensés. En admettant que ces derniers soient de simples polymères de l'acétylène, on trouve que, par l'action prolongée de l'étincelle, la moitié du gaz des marais se transforme en acétylène, les trois huitièmes en carbures condensés, un huitième seulement en carbone et en hydrogène, résultats qui assimilent l'action de l'étincelle électrique à celle de l'échauffement, lequel transforme partiellement le formène en acétylène.

L'effluve électrique a fourni des résultats analogues. Avec l'éthylène, par exemple, on obtient un liquide déjà signalé par P. Thénard, et dont la composition paraît se rapprocher de celui qui est désigné sous le nom d'huile de vin. Sous l'action de l'effluve à haute tension, le formène, l'éthylène et son hydrure fournissent de l'hydrogène libre, de l'acétylène, et, par suite, des carbures polymériques et résineux. Si elle ne peut pas déterminer l'union directe du carbone avec l'hydrogène, union qui ne se produit que dans l'arc électrique, par contre, elle peut provoquer l'absorption de l'hydrogène par les carbures. C'est ainsi qu'un centimètre cube de benzine peut absorber en quelques heures jusqu'à 250 centimètres cubes d'hydrogène, soit deux équivalents environ, avec formation d'un polymère solide et résineux :

$$n(C^{12}H^6 + H^2) = (C^{12}H^8)n.$$

L'acétylène, l'essence de térébenthine, et sans doute beaucoup d'autres carbures non saturés, donnent lieu à des phénomènes analogues.

Le tableau suivant, dressé par M. Berthelot, indique les quantités de chaleur qui sont mises en jeu pour la synthèse des carbures d'hydrogène :

1. *Essai de mécanique chimique*, t. II, p. 325 ; 1879.

NOMS.	Composants.	Poids moléculaires.	Chaleur dégagée.
C amorphe changé en diamant	C^2 (Diamant).	12	+ 3,0
Acétylène (carbone diamant).	$2(C^2+H)$	26 ou 13 × 2	− 64(− 32 × 2)
Éthylène id.......	$2(C^2+H^2)$	28 ou 14 × 2	− 8(− 4 × 2)
Benzine { liq. } id.......	$C^{12}+H^6$	78	− 5
Benzine { gaz. }			− 12
Formène id.......	C^2+H^4	16	+ 22
Méthyle id.......	$2(C^2+H^2)$	30 ou 15 × 2	+ 28(+ 14 × 2)
Amylène { gaz. } id.......	$C^{10}+H^{10}$	70 ou 14 × 5	+ 5,5(+ 1,1 × 5)
Amylène { liq. }			+ 10,6
Diamylène id.......	$2(C^{10}+H^{10})$	140	+ 33
Éthalène liquide id.......	$C^{32}+H^{32}$	224	+ 118(+ 7,2 × 16)
Citène liquide id.......	$C^{20}+H^{16}$	136	+ 2
Térébenthène id.......	$C^{20}+H^{18}$	136	+ 17
Térébène id.......	$C^{20}+H^{16}$	136	+ 42
Bromure d'éthylène { gaz. }	$P^4+H^4+Cl^2$	188	+ 13,1
Bromure d'éthylène { liq. }			+ 21,3

CHAPITRE IV

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES CARBURES D'HYDROGENE

Les carbures qui sont gazeux à la température ordinaire sont les plus simples, ceux dont la formule est la moins compliquée, comme le formène, l'acétylène, l'éthylène, l'allylène. Ils peuvent être liquéfiés sous l'influence du froid et de la pression.

D'après Cailletet, l'acétylène se liquéfie aux pressions suivantes :

A 1°,	sous la pression de	48	atmosphères.
2°,5,	—	50	—
10°,	—	63	—
18°,	—	83	—
25°,	—	94	—
31°,	—	103	—

L'hydrure d'éthylène se liquéfie vers 4 degrés sous la pression de 46 atmosphères. Sa liquéfaction semble s'effectuer à une pression un peu moins élevée que celle de l'acétylène.

D'après Faraday, l'éthylène aurait une tension de 44 atmosphères vers zéro. Les tensions des carbures qui renferment quatre équivalents de carbone sont donc peu éloignées les unes des autres au voisinage de zéro.

Quelques carbures sont extrêmement volatils et viennent se placer à la limite des liquides et des gaz : tels sont le butylène, son hydrure et leurs isomères, le crotonylène et ses isomères, le diacétylène, qui se liquéfient vers zéro. D'autres sont liquides et plus ou moins volatils, comme l'amylène et son hydure, la benzine et le toluène. Enfin ceux dont la formule est encore plus compliquée, comme la naphtaline, l'acénaphtène, le fluorène, et beaucoup d'autres carbures pyrogénés, sont solides et cristallisables.

En général, les carbures d'hydrogène sont peu ou point solubles dans l'eau. Leurs véritables dissolvants sont l'alcool, l'éther, le chloroforme, le sulfure de carbone, les pétroles, etc.

D'après Garden, la naphtaline, par exemple, est insoluble dans l'eau froide et très légèrement soluble dans l'eau chaude. Projetés sur ce liquide, ses cristaux lamelleux tournoient à la surface, à la manière du camphre, phénomène dû, d'après Plateau, à une certaine tension de solubilité. Lupton s'est assuré qu'en évaporant une solution aqueuse de naphtaline, faite à l'ébullition, puis refroidie, il ne reste pas de résidu au bain-marie, ce qu'il attribue à la volatilité du composé; car, dit-il, cette solution, distillée dans une cornue de verre, possède un point d'ébullition légèrement supérieur à celui de l'eau distillée.

La solubilité de plusieurs carbures dans divers liquides a été déterminée par quelques auteurs.

D'après Vogel, une paraffine fondant à 48° et se solidifiant vers 45° présente les solubilités suivantes dans la benzine :

1 partie de benzine	dissout	7,7 de paraffine	à 46°
—	—	5,	à 45°
—	—	4,	à 39°
—	—	0,7	à 23°
—	—	0,3	à 20°

Une partie de chloroforme dissout de cette paraffine 0,22 à 23° et 0,16 seulement à 20°.

Bechi a déterminé les solubilités de quelques carbures du goudron de houille dans le toluène et dans l'alcool absolu. Voici les résultats obtenus par l'auteur :

NOMS.	100 p. de toluène dissolvant :		100 p. d'alcool absolu dissolvant :	
	A froid.	A la température d'ébullition de l'eau.	A froid.	A la température d'ébullition de l'eau.
Naphtaline.	31,94 (16°,5)	En toute pp.	6,29 (15°)	En toute pp.
Anthracène......	0,92 (16°,5)	12,94	0,076 (16°)	0,83
Phénanthrène.......	33,02 (16°,5)	En toute pp.	2,62 (16°)	10,08
Pyrène.................	16,54 (18°)	Très soluble.	1,36 (16°)	3,08
Chrysène	0,24 (18°)	5,39	0,097 (16°)	0,17
Carbazol	0,35 (16°,5)	5,46	0,92 (14°)	5,88

Carius a appliqué la méthode de Bunsen à la détermination des coefficients d'absorption d'un certain nombre de gaz dans l'alcool absolu, déterminations utiles à connaître, car elles permettent l'emploi de l'alcool pour analyser un mélange gazeux par la méthode absorptiométrique.

Voici ces valeurs pour l'hydrogène, l'oxygène, l'azote, l'oxyde de carbone, l'acide carbonique, le formène et le gaz oléfiant, qui sont les gaz que l'on rencontre le plus souvent dans ces analyses :

Hydrogène. . . . . $C = 0{,}06925 - 0{,}0001487t + 0{,}0000010t^2$.
Oxygène. . . . . $C = 0{,}28397$, à toute température.
Azote. . . . . $C = 0{,}126338 - 0{,}0004180 + 0{,}0000060t^2$.
Oxyde de carbone. . . . $C = 0{,}020443$, à toute température.
Acide carbonique. . . . $C = 4{,}32955 - 0{,}093930t + 0{,}001240t^2$.
Formène . . . . $C = 0{,}522586 - 0{,}002865t + 0{,}0000142t^2$.
Gaz oléfiant. . . . . . $C = 3{,}594984 - 0{,}0577162t + 0{,}0006812t^2$.

Ces coefficients ne sont pas absolument constants à toute température. Schickendantz a effectué sur l'hydrure d'éthylène, préparé à l'aide de zinc-éthyle, une série de déterminations comprises entre 2° et 21°5 ; il a donné la formule suivante pour représenter les variations du coefficient de ce gaz dans l'eau :

$$a = 0{,}094556 - 0{,}0035324t + 0{,}0000627t^2.$$

Les nombres calculés avec cette formule ne diffèrent que d'une très petite quantité en plus de ceux que Bunsen a donnés pour le méthyle, qui est, comme on l'a démontré depuis, identique avec l'hydrure d'éthyle.

Kopp a fait de nombreuses observations sur les densités, les volumes moléculaires, les points d'ébullition, les dilatations, etc., d'une foule de composés organiques.

Le volume moléculaire d'un liquide étant le quotient de son poids moléculaire par la densité ramenée au point d'ébullition, Kopp a trouvé que les volumes moléculaires des substances isomères sont les mêmes, et que des différences égales de composition déterminent les mêmes différences dans le volume moléculaire, lorsqu'il s'agit de corps appartenant au même type.

Quant à la diminution des densités à mesure que le poids moléculaire s'accroît, il l'explique en disant que lorsque l'on s'élève dans la série des hydrocarbures, une différence de C^2H^2 ne fait augmenter le poids moléculaire (M) que de 14, tandis que le volume moléculaire (V) augmente de 22; or, en admettant la formule

$$\frac{M}{V} + \frac{vt}{vo},$$

il est évident que les densités doivent diminuer de plus en plus à mesure que M augmente.

Gerhardt a fait la remarque que le point d'ébullition d'un carbure d'hydrogène, en thèse générale, est d'autant plus élevé que le poids moléculaire est plus considérable; en outre, de deux carbures qui contiennent le même nombre d'équivalents de carbone, c'est celui qui renferme le plus d'hydrogène qui entre en ébullition à la température la plus basse; enfin, lorsque le nombre d'équivalents d'hydrogène est le même, c'est le plus carburé qui a le point d'ébullition le plus élevé. Exemples :

Hexylènes	$C^{12}H^{12}$.	68-72°
Benzine.	$C^{12}H^6$	80°,4
Hydrure d'amylène. . . .	$C^{10}H^{12}$.	30°
Amylène	$C^{10}H^{10}$.	39°
. . . .	. . . .	. . . .
Hexylènes	$C^{12}H^{12}$	68-72°
Cumène	$C^{18}H^{12}$.	180°
Toluène	$C^{14}H^8$	110°
Naphtaline.	$C^{20}H^8$.	218°.

Gerhardt émet l'opinion que le point d'ébullition des carbures est soumis à une loi fort simple, d'après laquelle il s'élèverait ou s'abaisserait d'un certain nombre de degrés suivant le nombre des équivalents de carbone et d'hydrogène contenus dans la molécule; il admet que pour la même quantité d'hydrogène, celui qui renferme $2n$ équivalents de carbone en plus, entre en ébullition à une température de n fois 35°,5, loi qui n'est qu'approximative, surtout depuis que l'on sait que plusieurs carbures répondent à la même formule et ont des points d'ébullition différents.

Toutefois, cet énoncé est souvent d'une exactitude remarquable. Il s'applique, par exemple, au toluène et à la naphtaline :

$$110 + 3 \times 35,5 = 216^{\circ},5$$

Chiffre très voisin de celui qui est fourni par l'expérience.

En adoptant 72 pour le point d'ébullition d'un hexylène, celui du cumène aura pour valeur :

$$72 + 3 \times 35,5 = 178^{\circ},5.$$

Dans ces deux exemples, on arrive exactement aux chiffres fournis par l'expérience en augmentant légèrement le coefficient constant admis par Gerhardt, en le faisant égal à 36. On a alors pour la naphtaline :

$$110 + 3 \times 36 = 218^{\circ};$$

Pour le cymène :

$$72 + 3 \times 36 = 180^{\circ}.$$

Enfin, toujours d'après Gerhardt, pour chaque équivalent d'hydrogène introduit dans la molécule, le point d'ébullition s'abaisserait de 7°,5. Mais il est facile de voir que cette valeur n'est qu'approximative; en tout cas, elle ne s'applique ni à la benzine comparée à l'hexylène, ni à l'amylène et à son hydrure.

Toutefois, malgré ces restrictions, ces données peuvent être avantageusement utilisées pour fixer le poids moléculaire des carbures d'hydrogène, alors surtout qu'il faut choisir entre deux formules polymères.

De ses recherches sur les points d'ébullition des corps polymères, Kopp conclut que :

1° Pour les corps homologues qui appartiennent à la même série, la différence des points d'ébullition est, en général, proportionnelle à la différence des formules ;

2° La différence des points d'ébullition qui correspond à la différence C^2H^2 est la même pour un grand nombre de séries, soit 19° environ. Mais cette différence n'est pas la même pour toutes les séries; pour quelques-unes, elle est plus grande, pour d'autres plus petite que 19.

C'est ainsi que pour les carbures d'hydrogène, cette différence paraît être de 22 à 23° entre deux corps qui ne diffèrent que par C^2H^2, et, d'une façon plus générale, de *n* fois cette quantité pour une différence égale à *n* C^2H^2.

Ajoutons cependant que ce n'est là qu'une approximation assez grossière. En voici la preuve :

Benzine	$C^{12}H^6$	80°,4	D = 29°,6
Toluène	$C^{14}H^8$	110°	
Xylène	$C^{16}H^{10}$	139°	D = 29°
Cumolène	$C^{18}H^{12}$	165°	D = 26°
Cymène	$C^{20}H^{14}$	180°	D = 15°.
Éthyle-butyle	$C^{12}H^{14}$	62°	
Méthyle-caproyle	$C^{14}H^{16}$	82°	D = 20°
Éthyle-amyle	$C^{14}H^{16}$	88°	D = 26°.
Butyle	$C^{16}H^{18}$	106° (Wurtz) 108° (Kolbe)	
Butyle-amyle	$C^{18}H^{20}$	132° (Wurtz).	

Kopp ne fait, du reste, aucune difficulté pour admettre que les règles qu'il pose ne sont pas générales et souffrent de nombreuses exceptions :

« Si les régularités que j'ai établies ne se montrent pas d'une manière tout à fait générale, cela tient à ce que, dans des séries homologues différentes, la différence des points d'ébullition, qui correspond à C^2H^2, est elle-même variable. En effet, tous les nombres correspondants des séries différentes devraient montrer la même différence des points d'ébullition si dans toutes ces séries la progression des points d'ébullition était la même ; or, c'est ce qui n'a pas lieu[1]. »

L'auteur est encore plus explicite à la fin de son mémoire :

« Les régularités dans les points d'ébullition n'ont pas la prétention d'être des lois générales; mais elles n'en existent pas moins et nous dévoilent des rapports très simples entre la composition chimique et une propriété physique d'une grande importance[2]. »

En appliquant la loi de Kopp aux carbures saturés, on remarque que la différence entre les points d'ébullition diminue à mesure que l'on s'élève dans la série, et que cette diminution, qui est très rapide pour les premiers termes, se ralentit graduellement.

Goldstein a essayé d'expliquer ces faits en admettant que le poids moléculaire n'est pas le seul facteur de la loi, qu'il en existe un autre ayant trait à la quantité relative du carbone et de l'hydrogène.

D'après Goldstein, dans les carbures forméniques, ayant pour formule atomique générale,

$$C^nH^{2n+2},$$

cette relation serait exprimée par la valeur suivante :

$$\frac{2n+2}{n} = 2 + \frac{2}{n}.$$

Le nombre 2 étant une constante et $\frac{2}{n}$ une quantité qui varie avec n : à mesure que n augmente, $\frac{2}{n}$ devient de plus en plus petit et converge vers zéro, et l'expression $2 + \frac{2}{n}$ se rapproche par conséquent du nombre 2.

En remplaçant n par ses valeurs numériques, on voit que le rapport entre les nombres des atomes d'hydrogène et de carbone diminue à mesure que le poids moléculaire augmente, et que cette diminution, d'abord assez rapide, devient de plus en plus faible, comme pour les données expérimentales relatives aux carbures saturés.

Cette analogie a conduit l'auteur à admettre qu'il doit exister une certaine dépendance entre la diminution des nombres exprimant les quantités relatives des atomes d'hydrogène et de carbone et ceux qui expriment les différences entre les points d'ébullition des carbures voisins appartenant à la série saturée.

Au surplus, les recherches de Schorlemmer ont montré que ces différences entre

1. *Ann. de phys et de chim.*, t. XLIX, p. 352; 1857.
2. *Loco citato*, p. 364.

les points d'ébullition, d'abord notables, s'effacent de plus en plus au-dessus de 20 équivalents de carbone, de telle sorte que cette différence entre deux homologues supérieurs au carbure $C^{24}H^{26}$ est égale à 19°. En résumé, si $19 + \alpha$ exprime la différence entre les points d'ébullition de deux carbures saturés homologues, le nombre 19 dépend de l'accroissement de la molécule par l'addition de C^2H^2, tandis que α varie avec les quantités relatives d'hydrogène et de carbone.

Naumann a entrepris une série d'expériences pour déterminer la température à laquelle distille un mélange de vapeur d'eau et de benzine, de toluène ou de xylène, ainsi que le rapport entre les quantités d'eau et de carbure qui passent dans le récipient. Conformément aux observations de I. Pierre et de Puchot sur les alcools, il a vu que ces mélanges distillaient à une température constante, inférieure au point d'ébullition du liquide le plus volatil, comme le montre le tableau suivant :

	Températures		Points d'ébullition
	du mélange.	de la vapeur.	du carbure.
Benzine et eau.	68,5	69,1	80°4
Toluène et eau.	82,4	84,1	100°
Xylène et eau. .	89	91,5	135°

	Eau.	Benzine.	Toluène.	Xylène.
Volumes.	100	8,5	21,2	44

Ainsi, la température d'ébullition étant invariable, les quantités des deux liquides non miscibles, qui passent à la distillation, sont dans un rapport constant.

Naumann admet, en outre, que les quantités des deux liquides passées à la distillation et évaluées en poids moléculaires, sont entre elles très sensiblement dans le même rapport que les tensions de vapeurs de ces mêmes liquides, mesurées à la température constante à laquelle s'effectue la distillation.

Soient :

p, le poids du premier liquide passé à la distillation ;
m, le poids moléculaire (déduit de sa densité de vapeur normale) ;
f, la tension de vapeur à la température d'ébullition T, et à la pression H ;
P, M, F, les données correspondantes du deuxième liquide ;

On a :

$$\frac{\frac{p}{m}}{\frac{P}{M}} = \frac{f}{F}.$$

D'où l'on tire :

$$M = \frac{m.P.f}{p.F}.$$

Voici le tableau qu'il a donné pour la benzine, le toluène, l'essence de térébenthine et la naphtaline, distillés dans un courant de vapeur d'eau :

NOMS.	Formules moléculaires.	Température des vapeurs.	Hauteur barométrique (corr.).	Rapport $\frac{p}{m} : \frac{P}{M}$	Rapport $f : F$
Benzine	$C^{12}H^6$	69°,1	742mm	0,41	0,42
Toluène	$C^{14}G^8$	84°	752	1,27	1,26
Térébenthène	$C^{20}H^{16}$	94°,8	745,5	6,6	5,85
Naphtaline	$C^{20}H^8$	98°,8	750	38,98	36,40
Nitrobenzine	$C^{12}H^5(AzO^4)$	99°	753	38,50	33,30

Cette nouvelle méthode de détermination du poids moléculaire d'un carbure par distillation dans une vapeur inerte, c'est-à-dire à l'aide de données purement physiques, peut être appelée à rendre dans la pratique quelques services, notamment lorsqu'il s'agit d'un corps qui, à l'état de pureté et isolément, ne peut se volatiliser sans décomposition. Mais les quantités numériques qu'il faut déterminer comportent trop d'incertitudes pour que cette méthode soit rigoureuse. En effet, prenons comme exemple, la détermination du poids moléculaire de la naphtaline, en acceptant les données mêmes de l'une des expériences de l'auteur :

$$\text{Eau}\begin{cases} p = 49^{gr},4 \\ m = 18 \\ f = 712^{mm},4 \end{cases} \qquad \text{Naphtaline}\begin{cases} P = 8^{gr} \\ E = 20^{mm},6 \\ M = 733^{mm} \text{ (corrigée)} \\ T = 98^{\circ},2 \quad \text{id.} \end{cases}$$

On a déduit pour la valeur du poids moléculaire :

$$M = \frac{18 \times 8,9 \times 712,4}{49,4 \times 20,6} = 112.$$

Or, le poids moléculaire de la naphtaline, qui répond à la formule $C^{20}H^8$, est 128.

CHAPITRE V

ACTION DE LA CHALEUR SUR LES CARBURES D'HYDROGÈNE

CARBURES PYROGÉNÉS.

L'action de la chaleur sur les carbures d'hydrogène a fixé dès l'origine l'attention des chimistes, mais toutes les observations sont restées isolées jusqu'au moment où M. Berthelot a su les étendre, les systématiser et en déduire une théorie générale des carbures pyrogénés.

On a expérimenté d'abord sur des carbures naturels, notamment sur l'essence de térébenthine.

Regnault a fait le premier la remarque que le térébenthène se modifie lentement sous l'influence de la chaleur, tout en conservant la même composition, l'altération principale consistant dans une élévation graduelle du point d'ébullition. De son côté, Bouchardat a vu que le pouvoir rotatoire de ce corps subissait une diminution considérable dans des conditions de surchauffe.

M. Berthelot a étudié avec plus de soin ces transformations, après s'être assuré toutefois qu'une essence pure peut être maintenue pendant plusieurs jours en ébullition sans éprouver d'altération, à la condition, bien entendu, d'opérer en dehors du contact de l'air; elles commencent donc au-dessus du point d'ébullition de l'essence, par exemple vers 250°; elles sont plus rapides vers 300°, et au-dessus de cette température, on observe des phénomènes de décomposition.

En examinant avec soin les modifications qui se manifestent sous l'influence de la chaleur, on reconnaît qu'il s'agit ici de transformations isomériques ou polymériques, c'est-à-dire que l'on obtient des corps nouveaux qui répondent toujours à la formule

$$C^{20}H^{16},$$

comme l'isotérébenthène; ou bien, à une formule double, comme le métatérébenthène,

$$(C^{20}H^{16})^2 = C^{40}H^{32},$$

carbures qui jouissent du pouvoir rotatoire, au même titre que leur générateur.

Au-dessus de 300°, le térébenthène dégage lentement de l'hydrogène et se transforme en cymène,

$$C^{20}H^{16} - H^2 = C^{20}H^{14}.$$

La chaleur ne détermine pas ici, tant que le corps ne se décompose pas, les mêmes effets que d'autres agents énergiques, tels que l'acide sulfurique; car, d'après Deville, les modifications isomériques ou polymériques opérées par cet agent produi-

sont des corps, le térébène et le colophène, par exemple, qui sont dépourvus de pouvoir rotatoire.

Au rouge vif, les décompositions sont profondes, comme on devait s'y attendre : le térébenthène produit du carbone, de l'hydrogène, de l'acétylène, des carbures benzéniques (Berthelot).

D'après Schultz, en faisant tomber goutte à goutte des carbures camphéniques dans un cylindre porté au rouge sombre, il se forme des gaz combustibles et on obtient, par condensation, un liquide qui passe de 80° à 360°. A la distillation fractionnée, ce liquide fournit les produits suivants :

1° Benzine (80 — 100°);
2° Toluène (100° — 114°);
3° Xylène (140 — 142°);

4° Essence de térébenthine inaltérée; traces de pseudo-cumène et de mésitylène (142-200°);

5° Naphtaline et autres carbures non caractérisés (200-300°);

6° Phénanthrène et anthracène (300-320°);

7° Méthylanthracène (320-360°).

D'autres carbures d'hydrogène éprouvent également des transformations isomériques sous l'influence de la chaleur. C'est ainsi que le styrolène, chauffé vers 200°, se change rapidement en métastyrolène, lequel, chauffé vers 320°, reproduit son générateur par une métamorphose inverse. Il s'agit donc ici d'une réaction analogue à celle qui transforme le phosphore blanc en phosphore rouge et réciproquement. A une température plus élevée, vers le rouge, le styrolène perd de l'hydrogène et donne du phénylacétylène :

$$C^{16}H^{8} - H^{2} = C^{16}H^{6} = C^{12}H^{4}(C^{4}H^{2}).$$

Cette tendance des carbures à perdre de l'hydrogène à haute température est générale.

La paraffine est un mélange de plusieurs carbures très condensés qui se séparent de l'huile lourde de pétrole sous forme d'une masse cireuse, cristalline, fondant à des températures variables, depuis 45° jusqu'à 85° et au delà.

D'après Thorpe et Young, une paraffine fondant vers 46°, distillée plusieurs fois dans des tubes fermés et recourbés en forme de V, se transforme en hydrocarbures liquides qui entrent en ébullition depuis 35° jusqu'à 300°.3 kil. 500 grammes de ce produit ont donné 4 litres environ d'hydrocarbures liquides se séparant ainsi qu'il suit à la distillation fractionnée :

Liquide bouillant	au-dessous	de 100°. . . .	0^{lit}, 300
—	—	de 100 à 200°. . . .	1
—	—	de 200 à 300°. . . .	2,700

Tous ces liquides sont des mélanges de carbures forméniques et éthyléniques, ainsi que le démontre l'action du brome. Les portions qui distillent de 65 à 70° renferment de l'hexylène et de l'hexane; celles qui passent de 94° à 97°, de l'heptylène et de l'heptane, etc. Au-dessus de 200°, ce sont les carbures saturés qui dominent. Après avoir séparé les carbures éthyléniques par le brome, les auteurs sont parvenus à isoler les corps suivants :

		Points d'ébullition	Densités
Pentane	$C^{10}H^{12}$	35-37°	....
Hexane	$C^{12}H^{14}$	67-68°	0,6631 à 18°
Heptane	$C^{14}H^{16}$	97-99°	0,6915 à 18°,5
Octane	$C^{16}H^{18}$	132-125°	0,7165 à 15°,5
Nonane	$C^{18}H^{20}$	147-148°	0,7279 à 15°,5

Il reste dans la cornue, comme résidu, un produit cristallisable dans l'éther, fusible vers 41°,5, appartenant aux carbures saturés et se dédoublant par l'action de la chaleur en deux séries qui répondent également aux formules

$$C^{2n}H^{2n+2} \text{ et } C^{2n}H^{2n}.$$

Mais les réactions les plus intéressantes et les plus nettes sont celles qui se rapportent aux carbures d'hydrogène les plus simples, notamment à ceux qui renferment quatre équivalents de carbone, réactions qui ont été étudiées avec beaucoup de soin par M. Berthelot et dont la connaissance conduit à la théorie des carbures pyrogénés.

Le *formène*, chauffé au rouge vif dans un tube de porcelaine, subit de profondes altérations : il éprouve une série de condensations moléculaires, avec perte d'hydrogène, d'où résultent de l'acétylène, de la naphtaline et des corps goudronneux. Chauffé plus modérément dans une cloche courbe sous le mercure, il résiste avec énergie.

Malgré sa grande stabilité, attestée par son mode de formation dans les combustions incomplètes, l'*acétylène* se détruit avec une grande facilité sous l'influence d'une haute température. Chauffé dans une cloche courbe, à la chaleur de ramollissement du verre, son volume diminue peu à peu, et, à la suite d'une action suffisamment prolongée, la transformation est à peu près complète ; il se résout alors en produits liquides et goudronneux, comme la benzine, le styrolène, la naphtaline et un peu de carbone qui correspond à de l'hydrogène libre, ce dernier constituant la presque totalité du résidu gazeux.

A une température plus haute, dans un tube de porcelaine porté au rouge vif, l'acétylène se décompose presque totalement en carbone et en hydrogène, sauf une trace qui échappe à la destruction et une très petite quantité de naphtaline accompagnée d'un peu de matières goudronneuses ; l'hydrogène renferme également, en petite quantité, de l'éthylène et du gaz des marais.

La présence de divers corps modifie d'ailleurs l'action de la chaleur, comme on devait s'y attendre.

Le carbone a peu d'influence sur la vitesse de la réaction, mais les produits ultimes sont différents : le volume gazeux change à peine et reste constitué par de l'hydrogène, ce qui indique que le carbure se résout en ses deux éléments.

Le fer amène la destruction complète du gaz à une température relativement basse ; on obtient du carbone, de l'hydrogène et des matières empyreumatiques.

Mélangé à son volume d'azote, d'oxyde de carbone ou d'acide carbonique, sa stabilité augmente et la quantité transformée est sensiblement proportionnelle à la durée de l'expérience.

Les faits qui précèdent permettent de définir l'action de la chaleur sur les car-

bures acétyléniques en général et sur l'acétylène en particulier. En effet, cette transformation n'est pas comparable aux phénomènes de dissociation, c'est plutôt une combinaison ou une série de combinaisons qu'une décomposition graduelle, puisque l'on engendre régulièrement des produits de condensation, comme la benzine et le styrolène, propriété découlant évidemment de la nature même de l'acétylène qui est un carbure incomplet.

Soumet-on maintenant les corps ainsi condensés à l'action d'une température plus élevée, on détermine de nouvelles réactions : tantôt on reproduit partiellement les générateurs; tantôt on donne lieu à de nouvelles condensations, transformations qui s'accompagnent d'une perte d'hydrogène, d'où résultent des carbures complexes de plus en plus riches en carbone, de plus en plus pauvres en hydrogène; puis, finalement, on obtient un charbon, encore hydrogéné, représentant la limite extrême de ces condensations successives. Le charbon et l'hydrogène sont donc en définitive, non les produits de dédoublement de l'acétylène en ses éléments, mais le résultat de la destruction des carbures pyrogénés qui en dérivent.

En résumé, dit M. Berthelot, « la décomposition de l'acétylène a lieu selon deux phases successives, savoir : la condensation polymérique, puis la résolution graduelle des polymères en éléments. Entre ces deux phases du phénomène, la première, la condensation polymérique, est surtout manifeste et domine au rouge vif; on n'observe guère que le résultat final de la deuxième phase, la résolution des polymères en ses éléments [1]. »

L'*éthylène*, chauffé dans une cloche courbe, à la manière de l'acétylène, c'est-à-dire jusqu'à la température de ramollissement du verre, ne tarde pas à être attaqué et transformé partiellement. Il se forme un peu d'acétylène, quelques carbures goudronneux et une proportion notable d'hydrure d'éthylène, conformément à l'équation suivante :

$$2C^4H^4 = C^4H^2 + C^4H^6.$$

Quant à l'hydrure d'éthylène pur, il éprouve, dans les mêmes circonstances, une décomposition notable : son volume augmente peu à peu, par la raison qu'il se dédouble partiellement en hydrogène et en éthylène,

$$C^4H^6 = C^4H^4 + H^2.$$

En même temps prennent naissance un peu d'acétylène et une petite quantité de carbures goudronneux. En ne tenant pas compte de ces derniers produits, qui ne se forment d'ailleurs qu'en très faibles proportions et qui répondent évidemment à des réactions secondaires, on voit pourquoi l'hydrogène et l'éthylène ne se combinent pas intégralement sous l'influence d'une chauffe prolongée, puisque la réaction inverse tend à se manifester.

Les carbures forméniques et éthyléniques, plus élevés dans la série, donnent lieu à des transformations comparables aux précédentes. M. Berthelot s'est assuré que l'hydrure d'amylène, par exemple, fournit un mélange de carbures éthyléniques, de carbures forméniques et d'hydrogène.

Il en est de même de l'amylène pur ou mélangé d'hydrogène.

1. *Annales de physique et de chimie*, t. IX, p. 451 ; 1866.

Toutefois, et négligeant les petites quantités d'acétylène et de matières goudronneuses qui s'observent constamment, les résultats sont d'autant plus complexes que le poids moléculaire du carbure est plus considérable. L'amylène, par exemple, donne à la fois du gaz des marais, de l'éthylène et son hydrure, du propylène et du butylène, des hydrures de propylène et de butylène.

En s'appuyant sur ces résultats, M. Berthelot explique aisément la formation simultanée des carbures homologues dans les distillations sèches, dans celles des formates, des acétates et des butyrates. En effet, les butyrates devaient seulement donner, au point de vue théorique, sous l'influence des alcalis, de l'hydrure de propylène,

$$C^8H^7NaO^4 + NaHO^2 = C^2Na^2O^6 + C^6H^8,$$

au même titre que les acétates dégagent régulièrement du gaz des marais,

$$C^4H^3Na^2O^4 + NaHO^2 = C^2Na^2O^6 + C^2H^4.$$

Or, l'expérience démontre qu'on obtient simultanément de l'hydrogène, du formène, de l'hydrure d'éthylène, de l'éthylène, du propylène, etc. Ceci tient évidemment à ce que l'hydrure de propylène n'est pas stable dans les conditions de l'expérience : à la haute température à laquelle il est soumis, il perd de l'hydrogène et se transforme partiellement en propylène,

$$C^6H^8 - H^2 = C^6H^6;$$

une autre portion se dédouble en formène et en éthylène,

$$C^6H^8 = C^2H^4 + C^4H^4.$$

D'un autre côté, l'éthylène en présence de l'hydrogène donne de l'hydrure d'éthylène,

$$C^4H^4 + H^2 = C^4H^6, \text{ etc.}$$

La *benzine* en vapeurs, traversant lentement un tube de porcelaine suffisamment long et chauffé au rouge vif, ne résiste qu'en partie, une portion se transformant en hydrogène et en carbures plus condensés, tels que :

1° Le *phényle*, qui est le produit principal de la réaction,

$$2\,C^{12}H^6 - H^2 = C^{24}H^{10} = C^{12}H^4(C^{12}H^6)\;;$$

carbure identique à celui qui a été préparé par Fittig au moyen de la benzine bromée et du sodium :

$$2\,C^{12}H^5Br + 2\,Na = 2\,NaBr + \left.\begin{matrix}C^{12}H^5\\C^{12}H^5\end{matrix}\right\}$$

2° Le *chrysène*, corps cireux, peu volatil, jaunâtre, plus condensé que le précédent, mais qui prend naissance par un mécanisme analogue,

$$3\,C^{12}H^6 - 3\,H^2 = C^{36}H^{12}.$$

3° Le *benzérythrène*, carbure orangé, solide, qui ne distille plus qu'à une température très élevée, vers le rouge sombre ;

4° Le *bitumène*, substance noirâtre, goudronneuse, laquelle ne distille plus

sensiblement, même au rouge sombre, et qui, à froid, constitue un bitume solide, brillant et fragile.

A la vérité, ces deux derniers carbures ne sont pas exactement définis dans l'état actuel de la science, mais il est certain qu'ils résultent de la condensation d'un grand nombre de molécules de benzine, avec perte d'hydrogène. Leur mode de formation ne peut laisser aucun doute sur ce point.

Chose curieuse, on n'observe dans l'action de la chaleur sur la benzine, ni la formation du styrolène, ni celle de la naphtaline ou de l'anthracène ; on ne rencontre pas davantage des carbures benzéniques, ni des carbures appartenant aux autres séries, du moins en quantités appréciables. Toutefois, quelques traces d'acétylène apparaissent, mais en si faible quantité que ce gaz, à l'origine, avait échappé à M. Berthelot.

Lorsque l'on fait passer *du toluène* dans un tube de porcelaine chauffé au rouge vif, soit environ 5 à 600 grammes dans un tube de 35 centimètres de long, avec une vitesse correspondant à la vaporisation d'un gramme de matière par minute, on recueille dans un récipient refroidi des produits condensés qui entrent en ébullition depuis 100° et au-dessous jusqu'à 360° et au-dessus. Il se dégage également des gaz que l'on examine de temps à autre en les recevant dans des éprouvettes.

Le liquide condensé, soumis à une série de distillations fractionnées, fournit d'abord de la benzine, puis du toluène qui a traversé l'appareil sans altération. Aucun carbure de volatilité intermédiaire entre le toluène et la naphtaline ne prend naissance, du moins en quantité appréciable.

Dans la 2e série de rectifications et surtout dans la 3e, on fait apparaître les propriétés individuelles de chaque composé particulier, ce qui permet de caractériser les corps suivants :

1° La *naphtaline* (200-250°), que l'on achève de purifier par compression et par cristallisation dans l'alcool ;

2° Le *benzyle* ou mieux le *dibenzyle* (260-310°), carbure volatil vers 280°, plus fusible que la naphtaline et même que le phényle, dérivant par déshydratation du toluène,

$$2\,C^{14}H^8 - H^2 = C^{28}H^{14},$$

corps qui a été obtenu par l'action du sodium sur le toluène chloré (Cannizzaro et Rossi) ou bromé (Fittig et Stelling).

Ce benzyle est accompagné d'un liquide assez abondant, isomérique, probablement le *tolyle* de Fittig, ou mieux le *ditolyle*.

3° L'*anthracène* (310-360°), identique avec celui qui est contenu dans le goudron de houille et que l'on retire de ce dernier par la méthode d'Anderson ;

4° Le *chrysène*, accompagné d'un peu de *benzérythrène*, et sans doute encore d'autres carbures plus condensés, mais qui se forment ici en trop petite quantité pour être caractérisés.

Sauf une trace d'acétylène, les gaz formés simultanément ne contiennent aucun carbure absorbable par le brome, après avoir été traités au préalable par l'acide nitrique fumant, afin d'enlever les vapeurs de benzine et de toluène ; ce caractère exclut la présence de tout carbure non saturé. En réalité, ces gaz sont surtout constitués par l'hydrogène, mêlé à un peu de formène et à quelques traces d'acétylène.

Enfin, pour ne rien omettre, à la fin de l'expérience, le tube de porcelaine renfermait une certaine quantité de charbon, comme il arrive dans la plupart des réactions pyrogénées effectuées à la température rouge.

Tous les faits qui précèdent sont faciles à interpréter.

En effet, le benzyle résulte de la substitution de 2 équivalents d'hydrogène dans une molécule de toluène par une autre molécule du même carbure :

$$\text{Toluène.....}\ C^{14}H^{8} = C^{14}H^{6}(H^{2}),$$
$$\text{Benzyle.....}\ C^{28}H^{14} = C^{14}H^{6}(C^{14}H^{8}).$$

La génération de l'anthracène est moins directe, bien que ce carbure dérive en réalité du toluène par perte d'hydrogène,

$$2\,C^{14}H^{8} - 3\,H^{2} = C^{28}H^{10};$$

si l'on observe que le toluène est un dérivé forménique de la benzine,

$$\text{Benzine.....}\ C^{12}H^{6} = C^{12}H^{4}(H^{4}),$$
$$\text{Toluène.....}\ C^{12}H^{8} = C^{12}H^{4}(C^{2}H^{2})(H^{2}),$$

on peut admettre que l'anthracène résulte de la déshydratation des éléments du carbure forménique,

$$2\,[C^{12}H^{4}(C^{2}H)] = C^{12}H^{4}[C^{12}H^{4}(C^{4}H^{2})].$$

La nécessité d'un résidu forménique nous explique maintenant pourquoi cet important carbure ne prend pas naissance dans la décomposition pyrogénée de la benzine.

Quant à la formation de la benzine, elle rentre dans cette loi générale qui veut qu'un corps, en se décomposant par la chaleur, ait toujours une tendance à régénérer les homologues inférieurs. Mais que devient le résidu forménique qui se détache du toluène pour constituer la benzine ? Ce résidu sert à former de la naphtaline, d'après l'équation suivante :

$$4\,C^{14}H^{8} = 3\,C^{12}H^{6} + C^{20}H^{8} + 3\,H^{2},$$

équation déduite des poids relatifs de benzine et de naphtaline qui sont fournis directement par l'expérience :

« Pour comprendre ce qui se passe dans cette circonstance, il est essentiel de rappeler que la benzine chauffée au rouge ne fournit aucune trace de naphtaline, tandis que tous ses homologues produisent de la naphtaline en quantité considérable. Cette circonstance est capitale, car elle signale la nécessité d'un résidu forménique pour constituer la naphtaline.

« Or, un tel résidu est clairement indiqué par les équations, dès que l'on met en évidence le formène qui concourt à constituer le toluène :

$$\underbrace{4\,C^{12}H^{4}(C^{2}H^{4})}_{\text{Toluène}} = \underbrace{3\,C^{12}H^{6}}_{\text{Benzine}} + \underbrace{C^{12}H^{4}[(C^{2}H)^{2}]}_{\text{Naphtaline}} + 3^{2}H.$$

« C'est donc le résidu $C^{2}H$, dont l'association avec le résidu de la benzine, $C^{12}H^{4}$, concourt à former la naphtaline. Ce sont précisément les mêmes résidus qui concourent à former l'anthracène.

« Il importe de remarquer que le résidu forménique, C^2H, qui intervient ici est encore le même qui, à l'état libre, se double pour constituer l'acétylène,

$$2(C^2H) = C^4H^2.$$

« J'ai déjà établi cette relation par une expérience sur la formation de l'acétylène, soit au moyen du formène décomposé par la chaleur,

$$2C^2H^4 = C^4H^2 + 3H^2.$$

soit au moyen du chloroforme décomposé par le cuivre,

$$2(C^2HCl^3) - 2Cl^3 = C^4H^2.$$

« La formule de la naphtaline peut donc être rattachée à l'acétylène, comme le montre l'équation ci-dessous :

$$C^{20}H^8 = C^{12}H^4\left[(C^2H)^2\right]^2 = C^{12}H^4\left(C^4H^2\left[C^4H^2\right]\right). »$$

Dans les explications qui précèdent, on n'a pas fait intervenir le carbone qui s'est déposé dans le tube de porcelaine ; c'est que le carbone libre est un élément polymère, représentant le terme ultime des condensations que les molécules hydrocarbonées peuvent successivement éprouver sous l'influence de la chaleur, de telle sorte qu'il n'intervient pas, en général, dans les réactions pyrogénées, en vertu d'un phénomène d'addition ou de séparation directe.

L'homologue supérieur du toluène, le xylène, extrait du goudron de houille, donne dans les mêmes conditions de surchauffe les produits suivants :

1° De la *benzine*, en quantité notable ;

2° Du *toluène*, produit principal ;

3° Du *xylène* inaltéré, peu abondant, accompagné d'un carbure altérable qui est probablement le *styrolène ;*

4° De la *naphtaline*, en quantité considérable ;

5° Des carbures liquides, volatils entre 250 et 320° ;

6° De l'*anthracène*, en abondance, accompagné sans doute de quelques-uns de ses homologues supérieurs ;

7° Des carbures orangés, bitumineux, renfermant probablement du *chrysène* et du *benzérythrène*, comme cela a lieu pour la benzine et le toluène.

Le *cumolène*, extrait du goudron de houille, donne exactement les mêmes résultats ; le produit brut de sa distillation offre une grande analogie avec le goudron de houille et contient d'ailleurs à peu près les mêmes carbures d'hydrogène. Les homologues inférieurs et la naphtaline, que l'on obtient simultanément, doivent être considérés comme liés par d'étroites relations. On a, par exemple,

$$2C^{18}O^{12} = C^{20}H^8 + C^{16}H^{10} + 3H^2,$$

c'est-à-dire,

$$\underbrace{2C^{12}H^4\{C^2H^2[C^2H^2(C^2H^4)]}_{\text{Cumolène}} = \underbrace{C^{12}H^4[C^2H^2(C^2H^4)]}_{\text{Xylène}} + \underbrace{C^{12}H^4(C^2H)^4}_{\text{Naphtaline}} + 3H^2$$

Deux molécules de cumolène engendrent donc une molécule de naphtaline ; aussi cette dernière se forme-t-elle ici en abondance.

Quant à l'hydrogène qui se dégage dans ces circonstances, il est moins pur que celui que l'on obtient avec les homologues inférieurs, car on y constate la présence d'une trace d'acétylène, d'une quantité considérable de formène et même d'un peu d'éthylène :

$$C^{18}H^{12} = C^{14}H^{8} + C^{4}H^{4}.$$

Dirigé dans un tube de porcelaine, chauffé au rouge vif, le *styrolène* reproduit au contraire facilement ses générateurs :

$$C^{16}H^{8} = C^{12}H^{6} + C^{4}H^{2}.$$

Cette décomposition est naturellement accompagnée de quelques carbures plus condensés, l'acétylène produit en ces lieux se retrouvant en partie à l'état libre, en partie sous forme de dérivés polymériques.

Le *phényle*, dans les mêmes conditions, se dédouble avec polymérisation de l'un des produits formés,

$$C^{24}H^{10} = C^{12}H^{6} + C^{12}H^{4};$$

le phénylène $C^{12}H^{4}$, encore inconnu, se polymérisant au moment de sa formation pour constituer le chrysène,

$$3(C^{12}H^{4}) = C^{36}H^{12}.$$

La benzine et le chrysène, tels sont en effet les deux carbures qui accompagnent la portion du phényle non altérée.

Le *rétène*, qui représente sans doute le 4ᵉ homologue supérieur de l'anthracène, donne ce dernier carbure sous l'influence de la chaleur, tandis que les 4 résidus forméniques s'unissent avec une portion de l'anthracène pour donner naissance à des carbures plus ou moins compliqués, notamment le méthylanthracène et ses homologues, corps qui passent à la distillation dans les parties les moins volatiles du goudron de houille.

Après avoir étudié l'action de la chaleur sur les carbures d'hydrogène libres, M. Berthelot a examiné ce qui se passe lorsqu'on opère sur deux carbures mélangés entre eux.

L'*acétylène* et l'*éthylène*, chauffés à volumes égaux dans une cloche courbe, disparaissent simultanément. Le produit principal est un carbure très volatil, l'éthyacétylène ou crotonylène, qui résulte de l'union intégrale des deux gaz avec condensation de moitié :

$$C^{4}H^{4} + C^{4}H^{2} = C^{8}H^{6},$$

réaction comparable à la suivante :

$$C^{4}H^{4} + H^{2} = C^{4}H^{6}.$$

L'acétylène, additionné de benzine, disparaît plus rapidement que lorsqu'il est seul ; à l'évaporation, on obtient de fins cristaux, un peu de styrolène et des matières goudronneuses.

Le styrolène se forme évidemment par combinaison directe,

$$C^{12}H^{6} + C^{4}H^{2} = C^{16}H^{8} = C^{4}H^{2}(C^{12}H^{6}).$$

Cette synthèse est réciproque de la décomposition du styrolène en benzine et en éthylène.

Chauffée seule dans une cloche courbe, la naphtaline résiste complètement ; mais en présence de l'acétylène, elle est attaquée plus rapidement encore que la benzine.

Les faits qui précèdent démontrent que l'acétylène réagit directement au rouge naissant sur les carbures d'hydrogène. A une température de 6 à 700°, la plupart des carbures peuvent donc réagir chimiquement les uns sur les autres, c'est-à-dire donner naissance à des combinaisons qui s'effectuent avec dégagement de chaleur, comme dans les réactions ordinaires de la chimie minérale. Seulement, comme il arrive le plus souvent en chimie organique, le concours du temps est nécessaire : les carbures pyrogénés n'entrent pas instantanément en réaction, ils peuvent coexister dans des limites très étendues, réagir peu à peu les uns sur les autres pour former de nouvelles combinaisons et donner naissance à des molécules de plus en plus compliquées, à moins qu'ils ne soient ramenés brusquement à une température suffisamment basse pour que leur affinité ne puisse plus entrer en jeu.

Le styrolène prend non seulement naissance par l'action de l'acétylène sur la benzine, mais encore par l'action directe de l'éthylène sur ce dernier carbure ; seulement, dans ce cas, il y a élimination d'hydrogène :

$$C^{12}H^{6} + C^{4}H^{4} - H^{2} = C^{4}H^{2}(C^{12}H^{6}).$$

En d'autres termes, le styrolène peut être considéré comme un dérivé de la benzine par substitution de l'éthylène à une quantité équivalente d'hydrogène :

$$C^{12}H^{4}(H^{2}) + C^{4}H^{4} = H^{2} + C^{12}H^{4}(C^{4}H^{4}).$$

A ce titre, il doit jouer le rôle d'un carbure non saturé, ce qui est conforme à l'expérience, puisqu'il s'unit directement à deux équivalents de chlore ou de brome, à une molécule d'acide chlorhydrique ou même d'hydrogène.

L'*éthylène* et le *toluène*, en passant à travers un tube chauffé au rouge, fournissent également du styrolène, ce qui s'explique, puisque le toluène donne la benzine dans ces conditions. Ces faits rendent compte de la diffusion du styrolène, car on le retrouve dans la plupart des liquides pyrogénés, notamment dans le goudron de houille.

L'éthylène, en réagissant sur la benzine au rouge, engendre également de la naphtaline, par suite d'une réaction secondaire : il se forme d'abord du styrolène, puis celui-ci se transforme en naphtaline :

$$C^{16}H^{8} + C^{4}H^{4} = C^{20}H^{8} + 2H^{2}.$$

La même formation a lieu en substituant l'acétylène à l'éthylène :

$$C^{12}H^{6} + 2C^{4}H^{2} = C^{20}H^{8} + H^{2};$$

réaction qui s'explique encore ici de la même manière, c'est-à-dire en admettant qu'il se forme d'abord du styrolène, puis, dans une deuxième phase, de la naphtaline :

$$C^{16}H^{8} + C^{4}H^{2} = C^{20}H^{8} + H^{2}.$$

Trois molécules d'éthylène, en réagissant sur la benzine, engendrent un nouveau carbure, l'*acénaphtène :*

$$C^{12}H^{6} + 3C^{4}H^{4} = C^{24}H^{10} + 4H^{2}$$

Ce corps, qui se rencontre dans le goudron de houille, a été obtenu synthétiquement par M. Berthelot en attaquant au rouge la naphtaline par l'éthylène :

$$C^4H^4 + C^{20}H^8 = C^{24}H^{10} + H^2$$
$$C^4H^2 + C^{20}H^8 = C^{24}H^{10} = C^4H^2(C^{20}H^8).$$

Il ne diffère que par H^2 d'un autre carbure, l'*éthylnaphtaline*, préparé synthétiquement par Fittig et Remsen en attaquant par le sodium un mélange de naphtaline bromée et d'éther éthylhodhydrique.

Fait-on passer l'éthynaphtaline en vapeur dans un tube de porcelaine chauffé au rouge vif, on reproduit une grande quantité de naphtaline qui renferme une notable proportion d'acénaphtène :

$$\underbrace{C^4H^4(C^{20}H^8)}_{\text{Éthylnaphtaline}} = \underbrace{C^4H^2(C^{20}H^8)}_{\text{Acénaphtène}} + H^2,$$

formation analytique qui démontre que le carbure de Fittig n'est autre chose qu'un hydrure d'acénaphtène, et que ces deux corps ont pour générateurs la naphtaline.

On a vu plus haut que la benzine et l'éthylène engendrent du styrolène; or, ce dernier corps, en réagissant à son tour sur la benzine, donne de l'*anthracène :*

$$C^{16}H^8 + C^{12}H^6 = C^{28}H^{10} + 2H^2.$$

En résumé, une, deux, trois... molécules d'éthylène peuvent s'unir à une, deux, trois... molécules de benzine, avec élimination d'hydrogène, pour engendrer du styrolène, de la naphtaline, de l'acénaphtène, de l'anthracène, et sans doute encore d'autres carbures plus compliqués.

Là ne se bornent pas les réactions de l'éthylène.

Les vapeurs de *phényle*, mélangées à ce gaz, engendrent non seulement de la benzine et du styrolène,

$$\underbrace{C^{12}H^4(C^{12}H^6)}_{\text{Phényle}} + C^4H^4 = \underbrace{C^{12}H^4(C^4H^4)}_{\text{Styrolène}} + \underbrace{C^{12}H^6}_{\text{Benzine}}$$

mais aussi, et en proportion considérable, de l'anthracène et de l'hydrogène :

$$C^{12}H^4(C^{12}H^4H^2) + C^4H^2(H^2) = C^{12}H^4[(C^{12}H^4C^4H^2)] + 2H^2.$$

Semblablement, l'*éthylène* et l'*anthracène* reproduisent de la naphtaline et de la benzine,

$$\underbrace{C^{12}H^4[C^{12}H^4)C^4H^2}_{\text{Anthracène}} + \underbrace{C^4H^2(H^2)}_{\text{Ethylène}} = \underbrace{C^{12}H^4[C^4H^2(C^4H^2)]}_{\text{Naphtaline}} + \underbrace{C^4H^3}_{\text{Benzine}}$$

tandis que le *chrysène* régénère, dans les mêmes circonstances, l'anthracène et la benzine :

$$\underbrace{C^{12}H^4[C^{12}H^4(C^{12}H^4)]}_{\text{Chrysène}} + \underbrace{C^4H^2(H^2)}_{\text{Ethylène}} = \underbrace{C^{12}H^4[C^{12}H^4(C^4H^2)]}_{\text{Anthracène}} + \underbrace{C^{12}H^4(H^2)}_{\text{Benzine}}$$

Enfin, la *benzine* et la *naphtaline* ne réagissent pas sensiblement l'une sur l'autre au rouge vif; mais au rouge blanc, on observe une production abondante d'anthracène,

$$C^{12}H^4[C^4H^2(C^4H^2)] + C^{12}H^4(H^2) = 2C^{12}H^4[C^{12}H^4(C^4H^2)] + 5H^2,$$

réaction qui est la résultante de deux phénomènes distincts : d'abord, la benzine déplace l'éthylène dans la naphtaline, ce qui fournit de l'anthracène et de l'éthylène,

$$C^{12}H^4(H^2) + C^{12}H^4[C^4H^2(C^4H^2)] = C^{12}H^4[C^{12}H^4(C^4H^2)] + C^4H^4;$$

puis, deux molécules de benzine réagissant sur l'éthylène formé donnent lieu à une autre molécule d'anthracène :

$$2C^{12}H^6 + C^4H^4 - 3H^2 = C^{28}H^{10} = C^{12}H^4[C^{12}H^4(C^4H^2)].$$

Il résulte ce qui précède que la plupart des carbures d'hydrogène peuvent être engendrés par des synthèses directes, au lieu d'être obtenus par des synthèses indirectes, c'est-à-dire dans les conditions de l'état naissant.

Depuis que M. Berthelot a fait connaître ces belles synthèses, plusieurs chimistes ont suivi cette voie avec succès, soit pour découvrir de nouveaux carbures, soit pour mettre en évidence les générateurs véritables de plusieurs hydrocarbures complexes, notamment de ceux du goudron de houille.

En dirigeant un mélange de *benzine et de toluène*, en proportions équivalentes, dans un tube de fer de un mètre chauffé au rouge sombre, Carnelley a pu caractériser les corps suivants parmi les produits de la réaction : la naphtaline, le diphényle, le paratolylphényle, le ditolyle, deux méthylène-diphényles, le phénantrène, l'anthracène, une phénylbenzine, un carbure $C^{64}H^{28}$, et d'autres corps bouillant depuis 300 jusqu'à 400° et au-dessus.

D'après l'auteur, les méthylène-phényles, qu'il représente par la formule

$$\left.\begin{matrix} C^{12}H^4 \\ C^{12}H^4 \end{matrix}\right\} C^2H^2 = C^{26}H^{10},$$

sont des corps nouveaux : l'un d'eux (γ) fond à 118° et bout à 295°; tandis que l'autre (δ) fond à 205° et bout à 320° environ.

Th. Barbier a étudié l'action de la chaleur sur le dibenzyle, les ditolyles et le benzyltoluène, carbures qui dérivent de deux molécules de toluène avec élimination de deux équivalents d'hydrogène,

$$2C^{14}H^8 = C^{28}H^{14} + H^2,$$

et qui ne diffèrent que par de l'hydrogène, ainsi que de ses deux isomères, le phénanthrène et le tolane,

$$2C^{14}H^8 = C^{28}H^{10} + 3H^2;$$

et aussi du stylbène par H^2 en moins :

$$C^{28}H^{14} - H^2 = C^{28}H^{12}.$$

L'auteur enferme les carbures qu'il veut soumettre à l'action de la chaleur dans de forts tubes de verre, analogues à ceux qui servent dans les analyses organiques; il les étire en pointe après y avoir introduit la substance. On fait le vide et on ferme la pointe au chalumeau; on chauffe alors sur une grille à analyse, d'après le système imaginé par M. Berthelot, ce qui permet d'élever graduellement la température et de la maintenir sensiblement au même point pendant un temps quelconque.

Il est évident que, dans de telles conditions, on doit obtenir des résultats plus réguliers qu'en forçant les vapeurs à traverser un tube chauffé au rouge.

En opérant au voisinage de 500 à 550°, c'est-à-dire un peu au-dessous du rouge sombre, il ne se dépose pas de carbone; on détermine des réactions précises, limitées par l'action inverse, ce qui permet d'échapper aux destructions profondes qui ne manquent pas de se produire, au moins partiellement, à une température plus élevée.

En suivant cette marche, on obtient les résultats suivants :

Le *dibenzyle* donne à la fois du stylbène et du toluène,

$$C^{28}H^{14} = C^{28}H^{12} + H^2$$
$$C^{28}H^{14} + H^2 = 2C^{14}H^8.$$

La réaction finale est donc exprimée par l'équation suivante :

$$2C^{28}H^{14} = C^{28}H^{12} + 2C^{14}H^8.$$

Le *stylbène* se dédouble d'une manière analogue en toluène et en phénanthrène :

$$C^{28}H^{12} - H^2 = C^{28}H^{10},$$
$$C^{28}H^{12} + 2H^2 = 2C^{14}H^8.$$

L'équation suivante rend compte de ce dédoublement :

$$3C^{28}H^{12} = 2C^{28}H^{10} + 2C^{14}H^8.$$

Le *tolane*, qui résulte de la déshydrogénation ménagée du dibenzyle, se détruit facilement sous l'influence de la chaleur, ce qui explique sans doute pourquoi on ne l'a pas rencontré dans le goudron de houille.

Tandis que le *ditolyle solide* ne s'altère pas sensiblement vers 550°, et se charbonne à une température plus élevée, le *ditolyle liquide* se dédouble régulièrement en toluène, anthracène et phénanthrène :

$$2C^{28}H^{14} = C^{28}H^{10} + 2C^{14}H^8 + H^2.$$

Le *benzyltoluène*, isomère avec les ditolyles, régénère également du toluène, de l'anthracène et une petite quantité de phénanthrène.

Enfin, le *benzylxylène*, préparé par la méthode de Zincke, c'est-à-dire en faisant réagir l'éther tolylchlorhydrique sur la benzine en présence de la poudre de zinc, donne, d'une part, un produit liquide qui renferme à la fois de la benzine et du xylène; d'autre part, un mélange d'anthracène et de phénanthrène :

$$2C^{28}H^{14} = C^{28}H^{10} + C^{16}H^{10} + C^{12}H^6 + H^2.$$

En résumé, l'action déshydrogénante exercée par la chaleur sur les carbures $C^{28}H^{14}$ est toujours accompagnée de dédoublements que reproduisent les générateurs, ce qui permet d'établir des formules rationnelles déduites directement de l'expérience, sans qu'il soit nécessaire de recourir à des radicaux imaginaires ou à des symboles fictifs fondés sur l'atomicité des éléments.

Les faits qui précèdent permettent d'établir la théorie des carbures pyrogénés sur des bases positives, en dehors d'idées spéculatives, qui sont toujours sujettes à caution.

Voici comment M. Berthelot résume les principes qui président à la formation des carbures pyrogénés, et, en général, des corps qui prennent naissance sous l'influence de la chaleur :

« 1° *La condensation moléculaire* et la *décomposition inverse;* en vertu de la condensation, un carbure engendre des polymères, et plus généralement des carbures nouveaux, formés par la réunion de plusieurs molécules du carbure primitif. Telle est la transformation de l'acétylène en benzine et en styrolène.

« Les condensations ainsi produites sont réciproques avec la décomposition des carbures complexes en carbures plus simples :

« Reproduction de l'acétylène avec le styrolène et la benzine; reproduction de l'éthylène avec l'acétylène et les carbures $C^{2n}H^{2n}$.

2° *La combinaison directe des carbures avec l'hydrogène.* — Formation de l'hydrure d'éthylène par l'union de l'éthylène avec l'hydrogène ; et la *décomposition inverse* des carbures en hydrogène et en carbures moins hydrogénés (décomposition de l'hydrure d'éthylène en hydrogène et en éthylène ; de l'éthylène en acétylène et en hydrogène).

« 3° *La combinaison directe des carbures les uns avec les autres* (union de l'éthylène avec l'acétylène, de la benzine avec l'acétylène) ;

« Et la *décomposition inverse* (styrolène décomposé en benzine et en acétylène).

« Les trois premiers mécanismes représentent la *synthèse pyrogénée;* les trois mécanismes inverses, l'*analyse pyrogénée.*

« Ces mécanismes se réunissent souvent deux à deux pour produire des effets plus compliqués. Ainsi la condensation moléculaire peut être simultanée avec la décomposition en hydrogène et carbures moins hydrogénés (benzine changée en phényle et hydrogène; formène changé en acétylène et hydrogène; acétylène changé en naphtaline et hydrogène). C'est même là une des réactions pyrogénées les plus fréquentes : elle est assimilable à la substitution d'une partie de l'hydrogène du carbure par une autre molécule du carbure lui-même.

« Cette même élimination d'hydrogène peut également coïncider avec la combinaison réciproque des carbures (formation du styrolène par la réaction de la benzine sur l'éthylène; formation de la naphtaline par la réaction du styrolène sur l'éthylène), phénomène qui représente la substitution d'un carbure à une partie de l'hydrogène d'un autre carbure.

« La condensation moléculaire peut aussi s'accomplir en même temps qu'un carbure se dédouble en carbures plus simples : phényle décomposé en benzine et chrysène, etc.[1] »

Il est facile, d'après ces expériences synthétiques, en généralisant l'action de la chaleur sur les matières organiques, de se rendre compte non seulement du mode de formation des carbures pyrogénés que l'on obtient dans le laboratoire du chimiste, mais encore de ceux que l'on rencontre dans la nature.

La présence de la houille, dont l'origine organique est admise par tous les géologues, peut rendre compte de l'existence des hydrocarbures que l'on trouve dans le voisinage de ces amas de matières organiques; car ces dernières, soumises à l'ac-

1. *Annales de physique et de chimie*, t. XX, p. 534 ; 1870.

tion du feu central, ont dû se décomposer graduellement, fournir des hydrocarbures par une sorte de distillation sèche, et cela d'autant plus facilement que ces réactions se sont effectuées au sein de la terre, c'est-à-dire en dehors du contact de l'air atmosphérique.

Mais tous ces pétroles, ces naphtes, ces bitumes naturels qui émergent à la surface du globe parfois en si grande abondance, résultent-ils nécessairement de la décomposition de matières organiques préexistantes et enfouies depuis tant de siècles dans les profondeurs du sol? Il est permis d'en douter, surtout si l'on accepte l'hypothèse de M. Daubrée, à savoir : qu'au-dessous de la croûte terrestre, il existe des métaux alcalins à l'état de liberté. Supposons que ces derniers soient mis en contact avec l'acide carbonique, qui infiltre partout le sol en si grande quantité, des acétylures prendront naissance, conformément aux expériences de M. Berthelot, et ces mêmes corps pourront encore se former, sous l'influence de la chaleur centrale, au contact des carbonates terreux.

Que ces acétylures soient ensuite soumis à l'action de la vapeur d'eau sous pression, il en résultera de l'acétylène qui, en raison de la haute température à laquelle il est soumis, donnera des produits de condensation, c'est-à-dire les produits naturels que nous connaissons : pétroles, naphtes, goudrons, bitumes, etc.

En d'autres termes, les faits qui ont été exposés dans ce chapitre permettent de concevoir l'origine purement minérale de la plupart des carbures naturels en prenant pour point de départ l'acétylène.

CHAPITRE VI

ACTION DE L'HYDROGÈNE : HYDROGÉNATION ET DÉSHYDROGÉNATION DES CARBURES D'HYDROGÈNE

Après avoir indiqué le mode de préparation des carbures d'hydrogène, soit par analyse, soit par synthèse, il convient d'exposer les procédés qui permettent de fixer ou d'enlever de l'hydrogène à un hydrocarbure pour le faire passer d'une série dans une autre, ce qui permet parfois d'obtenir des composés nouveaux.

L'hydrogène libre réagit sur la plupart des carbures à une haute température, mais les résultats ne sont bien nets qu'avec les corps les plus simples, les carbures complexes donnant ordinairement lieu à des réactions secondaires qui viennent souvent singulièrement compliquer le phénomène.

Lorsque l'on mélange l'hydrogène à l'éthylène, à volumes égaux, dans une cloche courbe en verre de Bohême, sur le mercure, et que l'on chauffe cette cloche entourée d'une toile métallique, jusqu'à une température voisine du ramollissement du verre, le volume gazeux diminue peu à peu jusqu'à réduction de moitié. On constate alors que l'hydrogène a disparu en partie et que le mélange renferme de l'hydrure d'éthylène qui s'est formé d'après l'équation suivante :

$$C^4H^4 + H^2 = C^4H^6.$$

A la vérité, il se forme quelques traces d'acétylène et de matières goudronneuses, mais ce sont là des réactions secondaires qui tirent leur origine de l'action de la chaleur sur l'éthylène, la combinaison des deux gaz ne s'effectuant que lentement, puisqu'elle exige environ une heure pour être complète, alors que l'on n'opère que sur quelques centimètres cubes de mélange gazeux.

L'analyse démontre que ce dernier renferme alors de l'éthylène, de l'hydrogène et de l'hydrure à volumes sensiblement égaux; en d'autres termes, que la moitié seulement de l'éthylène et de l'hydrogène est entrée en combinaison.

Pour se rendre compte de cet équilibre, il suffit de chauffer de la même manière, dans une cloche courbe, de l'hydrure d'éthylène pur : on observe que le volume augmente graduellement et on constate alors que le gaz renferme de l'éthylène,

$$C^4H^6 = C^4H^4 + H^2.$$

Ainsi, à peu près dans les mêmes limites de température, la combinaison de l'éthylène avec l'hydrogène et la décomposition de l'hydrure d'éthylène en éthylène et en hydrogène s'effectuent simultanément. Il doit donc ici se produire un équilibre pyrogéné entre les deux carbures et l'hydrogène, équilibre qui dépend à la fois et de la proportion des gaz réagissants et de la température à laquelle on opère.

Pour que l'une des deux réactions puisse être complète, soit la combinaison, soit

la décomposition, il faudrait faire disparaître à mesure les composés qui résultent de la réaction.

Cette condition est réalisée partiellement en chauffant l'hydrure d'éthylène en présence des oxydes de cuivre et de plomb préalablement fondus, car la proportion d'éthylène augmente rapidement, l'hydrogène mis en liberté étant en partie brûlé par les oxydes métalliques. Toutefois, l'expérience est en réalité plus compliquée, car il se forme une quantité notable d'acide carbonique.

Dans les conditions de chauffe précitées, l'acétylène se comporte comme l'éthylène vis-à-vis de l'hydrogène, à cela près qu'il peut se combiner à une ou deux molécules d'hydrogène, pour se transformer successivement en éthylène et en hydrure d'éthylène :

$$C^4H^2 + H^2 = C^4H^4,$$
$$C^4H^2 + 2H^2 = C^4H^6.$$

Néanmoins, la réaction est ici moins nette qu'avec l'éthylène, en raison de la polymérisation d'une partie de l'acétylène sous l'influence de la chaleur.

En chauffant dans une cloche courbe, pendant une demi-heure, 100 p. d'acétylène avec 100 p. d'hydrogène, M. Berthelot a constaté par analyse que le mélange gazeux possède la composition suivante :

Éthylène.	12
Acétylène.	48
Hydrogène (contenant des traces d'hydrure d'éthylène).	94

La proportion d'éthylène formé est donc beaucoup plus petite que celle qui correspond à l'acétylène disparu : une portion de ce dernier a bien fourni 12 pour 100 d'éthylène, mais l'autre partie a été employée pour donner naissance à des carbures polymériques, notamment à la benzine.

Les homologues de l'éthylène et de l'acétylène éprouvent des réactions analogues, mais plus complexes. D'une façon générale, la chaleur tend à mettre en liberté de l'hydrogène qui réagit à son tour pour hydrogéner une autre partie de l'hydrocarbure mis en expérience.

C'est ainsi que l'amylène, soumis à l'action de la chaleur, seul ou mélangé d'hydrogène, produit des carbures forméniques et des carbures éthyléniques, par exemple, de l'éthylène qui se combine à son tour avec l'hydrogène pour constituer de l'hydrure d'éthylène. En poussant l'action jusqu'au bout, sous l'influence d'une température suffisamment élevée, la résolution du carbure en ses éléments représente le résultat final des condensations moléculaires et des déshydrogénations successives.

Quant aux carbures complexes, à équivalent élevé, chauffés avec de l'hydrogène, ils donnent des produits qui varient avec la complication moléculaire.

Chauffe-t-on, par exemple, au rouge vif, pendant une heure environ, dans un tube fermé, un mélange d'hydrogène et de styrolène, il se forme de la benzine que l'on peut caractériser par ses transformations successives en nitrobenzine, aniline et matière colorante bleue. Le styrolène tend à reproduire son générateur, l'acétylène ; mais une partie de ce dernier est transformée en éthylène par l'hydrogène et une autre se polymérise pour donner la benzine. Aussi le phénomène comprend-il deux

phases successives : dans la première, l'hydrogène réagit en partie sur le styrolène pour le dédoubler en benzine et en éthylène,

$$C^{16}H^8 + H^2 = C^{12}H^6 + C^4H^4 ;$$

dans le second, le styrolène se résout en benzine et en acétylène,

$$C^{16}H^8 = C^{12}H^6 + C^4H^2,$$

et ce dernier corps se change lui-même en benzine sous l'influence d'une chaleur prolongée.

D'après ce qui précède, on voit que la chaleur n'est pas un agent dont on puisse se servir pour hydrogéner ou déshydrogéner régulièrement les carbures d'hydrogène, en raison des nombreuses complications qui se produisent et aussi des équilibres pyrogénés qui viennent limiter les réactions. Pour procéder plus régulièrement, on a imaginé un certain nombre de méthodes générales.

Pour hydrogéner un carbure d'hydrogène, on introduit parfois dans sa molécule un corps halogène, le chlore ou le brome, et on remplace cet élément par l'hydrogène à une température plus ou moins élevée; mais ce procédé ne s'applique guère en réalité qu'aux composés très stables, notamment à ceux dans lesquels tout l'hydrogène a pu être remplacé par du chlore.

On arrive plus facilement au résultat cherché en ayant recours à l'hydrogène naissant. Que l'on chauffe, en effet, du bromure d'éthylène avec de l'eau et de l'iodure de potassium, à une température voisine de 270°, le bromure sera décomposé et les tubes contiendront surtout de l'hydrure d'éthylène, mêlé à un peu de gaz oléfiant, d'hydrogène, d'acide carbonique et d'oxyde de carbone.

L'hydrogène tire ici son origine de l'eau, tandis que l'oxygène de ce liquide tend à oxyder une partie du carbone, comme l'atteste la présence de l'acide carbonique. L'iodure de potassium paraît jouer le rôle d'intermédiaire, en raison de sa tendance à former la double décomposition avec le bromure d'éthylène, d'où résulte de l'iode libre, lequel vient activer la décomposition de l'eau. Quoi qu'il en soit de ces explications théoriques, la transformation du gaz oléfiant en hydrure d'éthylène est un fait d'observation.

Le bromure de propylène se comporte de la même manière. Chauffé avec du cuivre, de l'eau et de l'iodure de potassium, il régénère principalement du propylène; en supprimant le cuivre, il donne surtout de l'hydrure de propylène.

Il est à noter que cette méthode, imaginée par M. Berthelot, s'applique plus difficilement aux composés chlorés. C'est ainsi que la liqueur des Hollandais, chauffée à 275° avec du cuivre, de l'eau et de l'iodure de potassium, donne bien de l'éthylène, mais la réaction est incomplète, car ce gaz est toujours accompagné d'une certaine quantité d'éthylène monochloré.

On sait que les éthers iodhydriques, attaqués par le zinc ou le sodium, perdent leur iode pour donner naissance à des carbures mixtes, désignés à l'origine sous les noms de méthyle, d'amyle, d'allyle, etc.; en modifiant légèrement cette méthode, qui est due à Frankland, on parvient à produire des carbures forméniques ; il suffit de traiter les iodures organiques par le zinc en présence de l'eau. C'est ainsi que l'éthylène peut être transformé en hydrure d'éthylène par l'intermédiaire de l'éther

éthyliodhydrique, lequel s'obtient par la combinaison directe du carbure avec l'acide iodhydrique.

On peut aussi attaquer certains bromures organiques par le zinc et l'acide chlorhydrique ou par l'amalgame de sodium, réactions qui fournissent de l'hydrogène naissant. Par exemple, le dibromure de décylène se transforme ainsi en hydrure de décylène, l'amalgame décomposant l'eau fournit l'hydrogène nécessaire à la transformation :

$$C^{20}H^{20}Br^{2} + 2H^{2} = 2HBr + C^{20}H^{22}.$$

C'est également cette méthode qui a été employée par Graebe et Liebermann pour transformer l'anthracène en hydrure d'anthracène, transformation qui s'opère facilement en attaquant par l'amalgame de sodium une solution alcoolique d'anthracène.

On arrive encore au même résultat en chauffant le carbure avec le quart de son poids de phosphore amorphe et environ cinq fois son poids d'acide iodhydrique concentré, à la température de 160-170°. Dans les deux cas, l'hydrogène, au moment où il prend naissance, se fixe sur la molécule hydrocarbonée :

$$C^{28}H^{10} + H^{2} = C^{28}H^{12}.$$

Chauffé avec de l'iodhydrique vers 200°, l'hydrure d'anthracène fixe encore deux molécules d'hydrogène, conformément à l'équation suivante :

$$C^{28}H^{12} + 2H^{2} = C^{28}H^{16}.$$

L'emploi de l'acide iodhydrique pour saturer d'hydrogène les hydrocarbures a été surtout préconisé par M. Berthelot, qui a fait de nombreuses expériences sur ce sujet.

Il convient de se servir d'acide iodhydrique très concentré, dont la densité est sensiblement double de celle de l'eau ; un hydracide d'une densité de 1,5, 1,7 et même 1,8 peut encore être utilisé pour opérer des hydrogénations incomplètes, mais il est insuffisant pour provoquer une saturation complète. Il faut, en outre, dans ce dernier cas, employer un poids d'hydracide qui soit égal à 80 et même 100 fois celui du composé que l'on veut transformer. La nécessité d'une si grande quantité de réactif est due à l'abaissement graduel du titre de la solution, car, par suite de la destruction successive de l'hydracide, ce titre tend à s'abaisser jusqu'au degré de solution où l'action devient nulle. Par exemple, la benzine veut 8 équivalents d'hydrogène pour passer à l'état d'hydrure d'hexylène, d'où il suit que ce carbure exige un peu plus de 15 fois son poids d'acide iodhydrique, c'est-à-dire 19 à 20 fois son poids d'une solution saturée à froid. Pour que la réaction soit complète, M. Berthelot a reconnu qu'il faut employer un poids d'hydracide environ 5 fois supérieur à celui qui est strictement nécessaire, d'après les équivalents, pour compléter l'hydrogénation, soit 80 à 100 fois le poids de la substance sur laquelle on opère.

La température à laquelle s'effectue la réaction est variable, mais, en général, elle est assez élevée lorsqu'on se propose d'obtenir des carbures forméniques. La benzine, notamment, n'est nullement attaquée au-dessous de 250°; il faut aller jusqu'à 275 et même 280° pour que l'hydrogénation soit complète. Toutefois, il

faut se garder de dépasser et même d'atteindre 300°, car la tension de dissociation de l'acide iodhydrique est alors tellement considérable que les tubes scellés ne peuvent plus résister à l'énorme pression qui se développe dans leur intérieur. Cet hydracide commence en effet à se décomposer vers 200° en donnant lieu à des phénomènes d'équilibre entre les éléments mis en liberté et l'hydracide lui-même qui n'a pas encore été altéré.

Enfin, comme dernière précaution, il faut prolonger les expériences pendant 10 à 12 heures en moyenne, parfois pendant 24 heures.

Ainsi appliquée aux carbures d'hydrogène, cette méthode universelle, pour réduire et saturer d'hydrogène les composés organiques, a donné à M. Berthelot les résultats suivants :

Les *carbures forméniques* ne sont pas modifiés, même à la température de 280°. Il en est de même des carbures des pétroles, des principaux radicaux alcooliques, isomères ou identiques avec les carbures forméniques.

Le méthyle (hydrure d'éthylène), le butyle obtenu par l'électrolyse des valérianates, l'hydrure d'amylène extrait des pétroles, ne subissent aucune altération de la part de l'acide iodhydrique. Il en est de même de l'hydrure d'hexylène, de l'hydrure de décylène dérivé de la naphtaline ; bref, les carbures saturés, quelle que soit leur composition, résistent énergiquement.

Les *carbures éthyléniques* sont au contraire facilement attaqués. On sait qu'il se forme d'abord, soit à la température ordinaire, soit plus rapidement encore vers 100°, des éthers iodhydriques ou des iodhydrates ; ce sont ces composés éthérés qui sont ensuite transformés en carbures saturés par une action subséquente.

Avec l'éthylène, par exemple, on a d'abord, dans une première phase, de l'éther éthyliodhydrique,

$$C^4H^4 + HI = C^4H^4(HI);$$

puis, dans une seconde phase :

$$C^4H^4(HI) + HI = 2I + C^4H^4(H^2).$$

La réaction générale est la suivante :

$$C^{2n}H^{2n} + 2HI = C^{2n}H^{2n+2} + I^2.$$

Les *carbures acétyléniques* se comportent d'une façon analogue, à cela près qu'ils s'assimilent d'abord deux molécules d'hydracide et que la réaction finale est la suivante :

$$C^{2n}H^{2n-2} + 4HI = C^{2n}H^{2n+2} + 2I^2.$$

L'action de l'acide iodhydrique sur la *benzine* a été étudiée avec beaucoup de soin par M. Berthelot.

En chauffant ce carbure avec 80 fois son poids d'une solution saturée à froid et en maintenant la température vers 280° pendant 24 heures, on isole un carbure d'hydrogène qui est identique avec l'hydrure d'hexylène extrait des pétroles d'Amérique ; quatre molécules d'hydrogène ont donc été fixées, conformément à l'équation suivante :

$$C^{12}H^6 + 4H^2 = C^{12}H^{14};$$

en d'autres termes, on a décomposé 8 molécules d'acide iodhydrique :

$$C^{12}H^6 + 8HI = 4I^2 + C^{12}H^{14}.$$

Réduit-on le poids de l'hydracide à 20 fois seulement le poids de la benzine, toutes choses égales d'ailleurs, une portion du carbure se détruit avec production d'une matière charbonneuse et d'un gaz qui n'est autre chose que l'hydrure de propylène :

$$C^{12}H^6 + 5HI = C^6H^8 + 3C^2 + H^2 + I^5;$$

équation expérimentale qui répond sans doute à une relation théorique plus simple, telle que la suivante :

$$C^{12}H^6 + H^2 = C^6H^8 + 3C^2.$$

A une température inférieure à 250°, ou bien à 275° avec un acide plus étendu, ayant une densité de 1,7 par exemple, on n'observe plus aucune transformation notable.

Enfin, avec un hydracide au maximum de concentration, et représentant seulement 30 à 40 fois le poids de la benzine, on obtient simultanément non seulement du carbone et de l'hydrure de propylène, mais encore de l'hydrure d'hexylène et certains carbures condensés qui paraissent être des polymères de l'acétylène ou de l'hexylène ; ils correspondent en tout cas à la formation d'un carbure éthylénique qui s'est d'autant plus facilement polymérisé qu'il s'est trouvé sous l'influence modificatrice de l'hydracide et de l'iode libre.

Quant à la matière charbonneuse, elle ne se produit que médiatement ; elle représente sans doute le terme ultime d'une série de condensations moléculaires avec perte d'hydrogène, tant sous l'influence de la chaleur que sous l'action modificatrice que l'iode exerce sur les carbures d'hydrogène.

Les dérivés chlorés de la benzine peuvent reproduire leurs générateurs sous l'influence de l'acide iodhydrique, ce qui implique la possibilité d'une hydrogénation subséquente en présence d'un excès de réactif.

Que l'on attaque la benzine monochlorée à 280° par 80 fois son poids d'hydracide, on reproduira une grande quantité de benzine :

$$C^{12}H^5Cl + 2HI = C^{12}H^6 + HCl + I^2.$$

Le chlorure de Julin se comporte exactement de la même manière dans les mêmes circonstances :

$$C^{12}Cl^6 + 12HI = C^{12}H^6 + 6HCl + 6I^2.$$

En augmentant la proportion de réactif, il fournit de l'hydrure d'hexylène, comme la benzine elle-même :

$$C^{12}H^6 + 20HI = C^{12}H^{14} + 6HCl + 10I^2.$$

Enfin, l'hexachlorure de benzine ou chlorure de Mitscherlich, avec une proportion insuffisante d'hydracide, est susceptible de reproduire son générateur. Sans doute que s'il ne forme pas tout d'abord de l'hydrure d'hexylène, c'est qu'il se dédouble, sous l'influence de la chaleur, en benzine trichlorée et en acide chlorhydrique :

$$C^{12}H^6Cl^6 = C^{12}H^3Cl^3 + 3HCl,$$

puis la benzine trichlorée est attaquée à la manière ordinaire :

$$C^{12}H^3Cl^3 + 6HI = 3HI + 3I^2 + C^{12}H^6.$$

Le *toluène* se comporte exactement de la même manière que la benzine en présence de l'acide iodhydrique, un excès d'hydracide donnant de l'hydrure d'heptylène :

$$C^{14}H^8 + 4H^2 = C^{14}H^{16};$$

tandis qu'une proportion insuffisante de réactif fournit dans les tubes de l'hydrure de propylène, du charbon, de l'hydrogène et de l'iode :

$$C^{14}H^8 + 2HI = C^6H^8 + 4C^2 + H^2 + I^2.$$

Chose remarquable, la benzine ne prend pas ici naissance, même en arrêtant à temps la décomposition. C'est là une exception qui ne s'applique qu'aux dérivés méthylés de la benzine.

Le *xylène*, du goudron de houille, le *cumolène* et le *cymène* de la même origine, ont respectivement fourni, à la limite d'hydrogénation, des hydrures d'octylène, de nonylène et de décylène :

$$C^{16}H^{18}, \quad C^{18}H^{20}, \quad C^{20}H^{22}.$$

L'action exercée sur les carbures complexes, notamment sur les carbures aromatiques, autres que ceux dont il a été question ci-dessus, est très instructive, car elle permet d'aborder jusqu'à un certain point quelques questions qui touchent à la constitution de ces composés. Ici, à la vérité, les réactions sont plus complexes, plus difficiles à démêler, comme on devait s'y attendre.

L'*allyle* ou plutôt l'*allylpropylène*,

$$C^{12}H^{10} = \left\{ \begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{matrix} \right. = C^6H^4(C^6H^6),$$

chauffé avec 20 fois son poids d'acide iodhydrique, donne de l'hydrure de dipropylène,

$$C^6H^6(C^6H^8),$$

carbure isomérique avec l'hydrure d'hexylène du goudron de houille.

Il se forme en même temps une petite quantité d'hydrure de propylène,

$$C^6H^4(C^6H^6) + 3H^2 = 2C^6H^8.$$

Avec 80 parties d'hydracide, le *phényle* se transforme en hydrure d'hexylène,

$$C^{12}H^4(C^{12}H^6) + 18HI = 9I^2 + 2C^{12}H^{14};$$

tandis qu'avec 20 parties seulement, on obtient surtout de la benzine :

$$C^{12}H^4(C^{12}H^6) + H^2 = 2C^{12}H^6.$$

Le *styrolène*, sous l'influence d'un excès de réactif, se transforme en hydrure d'éthylène :

$$C^{16}H^8 + 6H^2 = C^{12}H^{14} + C^4H^6.$$

Remarquons en passant que ce dédoublement est en rapport avec la nature de ce carbure, telle qu'elle a été établie par M. Berthelot, le styrolène résultant de la combinaison de la benzine avec l'acétylène,

$$C^{16}H^8 = C^4H^2\,(C^{12}H^6);$$

ou encore, ce qui revient au même, résultant de la substitution d'une molécule d'éthylène :

$$C^{16}H^8 = C^{12}H^4\,(C^4H^4).$$

Avec une quantité insuffisante d'acide iodhydrique, le styrolène donne un hydrure qui est identique avec l'éthylbenzine :

$$C^{16}H^8 + H^2 = C^{16}H^{10} = C^{12}H^4\,(C^4H^6).$$

Il se forme en outre, par suite d'un dédoublement partiel, un peu de benzine et d'hydrure d'éthylène :

$$C^{12}H^4\,(C^4H^4) + 2H^2 = C^{12}H^6 + C^4H^6.$$

L'*éthylbenzine*, à son tour, susceptible d'être changé en styrolène par perte d'hydrogène, peut donner successivement par hydrogénation les composés suivants :

1° L'hydrure d'octylène ou éthylhexylène, produit principal,

$$C^{16}H^{10} + 4H^2 = C^{16}H^{18} = C^{12}H^{12}\,(C^4H^6);$$

2° Comme produits accessoires, les hydrures d'éthylène et d'hexylène :

$$C^{12}H^{12}\,(C^4H^6) + H^2 = C^{12}H^{14} + C^4H^6.$$

Cette régénération d'hydrures moins carburés établit une distinction très nette entre l'éthylbenzine et le xylène normal ou diméthylbenzine, qui ne donne que l'hydrure saturé $C^{16}H^{18}$.

D'après M. Berthelot, la *naphtaline* est une sorte de carbure ternaire qui résulte de l'union successive d'une molécule de benzine avec deux molécules d'acétylène, mode de génération qui s'exprime ainsi qu'il suit :

$$C^{20}H^8 = C^4H^2[C^4H^2\,(C^{12}H^4)]$$

Or, l'action de l'acide iodhydrique sur ce corps vient à l'appui de cette formule rationnelle, car, par une hydrogénation méthodique, on obtient les composés suivants :

1° Premier hydrure de naphtaline.	$C^{20}H^{10} = C^4H^2[C^4H^2\,(C^{12}H^6)]$
Deuxième hydrure.	$C^{20}H^{12} = C^4H^2[C^4H^4\,(C^{12}H^6)]$
Diéthylbenzine.	$C^{20}H^{14} = C^4H^4[C^4H^4\,(C^{12}H^6)]$
Hydrure de diéthylhexylène.	$C^{20}H^{22} = C^4H^4[C^4H^4\,(C^{12}H^{14})]$
2° Éthylbenzine et hydrure d'éthylène	$C^4H^6 + C^4H^4\,(C^{12}H^6)$
Hydrure d'éthylxylène et hydrure d'éthylène	$C^4H^6 + C^4H^4\,(C^{12}H^{14})$

3° Benzine et hydrure d'éthylène	. . . .	$C^4H^6 + C^4H^6 + C^{12}H^6$
Hydrure d'hexylène et et hydrure d'éthylène	. . . .	$C^4H^6 + C^4H^6 + C^{12}H^{14}$

L'hydratation de l'*acénaphtène* et celle de l'*anthracène* conduisent à des résultats analogues et confirment les formules rationnelles attribuées à ces carbures complexes en prenant pour point de départ les générateurs réels.

Parmi les carbures polymères de la série *polyéthylénique*, M. Berthelot a particulièrement étudié une huile de vin bouillant vers 280° et dont la composition centésimale répond au gaz oléfiant.

Après 12 à 15 heures de chauffe, avec 50 parties d'acide iodhydrique, on obtient avec ce produit une série d'hydrures dont voici l'énumération :

1°	Hydrure	d'hexadécylène.	$C^{32}H^{34} = (C^4H^4)^8H^2$
2°	—	de duodécylène.	$C^{24}H^{26} = (C^4H^4)^6H^2$
3°	—	d'hexylène.	$C^{12}H^{14} = (C^4H^4)^3H^2$
4°	—	de butylène.	$C^8H^{10} = (C^4H^4)^2H^2$
5°	—	d'éthylène.	C^4H^6

Il semble donc que cette huile douce de vin résulte de la condensation de huit molécules d'éthylène en une seule, lesquelles se séparent successivement en une série d'hydrures dont le carbone est un multiple de 4.

La série *polypropylénique* qui comprend les polymères du propylène présente exactement les mêmes réactions : l'acide iodhydrique transforme les tétra et les pentapropylènes en hydrures saturés; en même temps, il leur fait subir un dédoublement partiel avec régénération d'hydrure de propylène.

Le diamyle, qui appartient à la série polyamylique, donne un hydrure de décylène avec une petite quantité d'hydrure d'amylène, etc.

La série *camphénique*, comprenant l'essence de térébenthine, ses nombreux isomères et ses polymères, se comporte d'une manière très uniforme vis-à-vis de l'acide iodhydrique, ce qui implique une étroite parenté entre tous les carbures, naturels ou artificiels, qui constituent cette famille.

1° L'*essence de térébenthine* ou *térébenthène*, suivant que l'on opère en présence d'un excès ou d'une quantité insuffisante d'hydracide, et que l'on pousse plus ou moins loin la réaction, se change successivement en trois hydrures d'une stabilité croissante, savoir :

L'*hydrure de camphène*.	$C^{20}H^{16}(H^2) = C^{20}H^{18}$
L'*hydrure de terpilène*.	$C^{20}H^{16}(2H^2) = C^{20}H^{20}$
L'*hydrure de décylène*.	$C^{20}H^{16}(3H^2) = C^{20}H^{22}$

En même temps, il se produit ordinairement, par suite d'un dédoublement moléculaire, une proportion variable d'hydrure d'amylène,

$$C^{20}H^{16} + 4H^2 = 2C^{10}H^{12}.$$

Dans certains cas, alors que la réaction est incomplète, on voit même apparaître des carbures *benzéniques* : double circonstance qui s'explique si l'on remarque que

la série camphénique établit en quelque sorte le passage entre la série grasse et la série aromatique.

Les corps suivants se comportent comme le térébenthène :

Le *camphène*, le *térébène*, et probablement aussi tous les autres carbures qui répondent à la formule $C^{20}H^{16}$;

La plupart des dérivés correspondants, tels que :

Le *monochlorhydrate cristallisé*, $C^{20}H^{16}HCl$, ainsi que le *dichlorhydrate* $C^{20}H^{16}2HCl$;

L'*aldéhyde campholique* (camphre du Japon), l'*alcool campholique* (camphre de Bornéo), l'*alcool mentholique*.

Le *sesquitérébène*, le *cubébène*, le *copahuvène*, polymères qui répondent à la formule $C^{30}H^{24}$, donnent au contraire des produits d'hydrogénation différents :

1° L'*hydrure de pentadécylène*, $C^{30}H^{32}$, produit principal :

$$C^{30}H^{24} + 4H^2 = C^{30}H^{32};$$

2° Par dédoublement de la molécule, l'hydrure de décylène et d'hydrure d'amylène :

$$C^{30}H^{32} + 5H^2 = C^{20}H^{22} + C^{10}H^{12};$$

3° Enfin, chose curieuse, un carbure saturé qui répond à la formule

$$C^{40}H^{42},$$

et qui tire vraisemblablement son origine d'un polymère supérieur, probablement formé sous la double influence de la chaleur et du réactif.

Le *ditérébène*, $C^{40}H^{32}$, traité par 50 p. d'acide iodhydrique, donne naissance aux corps suivants :

1° L'*hydrure d'icosylène*, produit principal :

$$C^{40}H^{32} + 5H^2 = C^{40}H^{42};$$

2° Les *hydrures* de *pentadécylène*, de *décylène*, d'*amylène*, par suite du dédoublement de la molécule :

$$C^{40}H^{32} + 6H^2 = C^{30}H^{32} + C^{10}H^{12}$$
$$C^{40}H^{32} + 6H^2 = 2C^{20}H^{22}.$$

On voit que dans la série camphénique, comme dans les séries qui renferment des carbures complexes et polymères, une partie de ces derniers se changent en carbures saturés contenant la même quantité de carbone dans leur molécule que le générateur, tandis qu'une autre partie se dédouble en donnant des carbures également saturés, mais moins carbonés.

La plupart des matières charbonneuses n'échappent pas à cette méthode universelle d'hydrogénation, car elles sont également capables d'être transformées en hydrocarbures.

C'est ainsi que le *bitumène*, pris comme type de ces corps par M. Berthelot, avec 100 p. d'hydracide et à 275°, fournit des carbures liquides et saturés dont l'*hydrure d'hexylène* forme le produit principal; puis viennent, comme produits secondaires : une trace de benzine; un carbure *oléagineux* qui paraît répondre à la formule $C^{48}H^{50}$; enfin, une substance *charbonneuse* qui représente environ le 1/3 du bitumène mis en expérience.

La présence de la benzine s'explique aisément si l'on remarque que le bitumène est un dérivé de ce carbure par polymérisations successives, avec perte d'hydrogène.

Chose remarquable, les dérivés naturels des hydrates de carbone, comme le bois, et les dérivés artificiels, comme le charbon de bois, l'ulmine, la houille, se comportent vis-à-vis du réactif de la même manière que le bitumène, c'est-à-dire fournissent aussi de l'hydrure d'hexylène, le même carbure oléagineux, etc. ; ce qui démontre que les principes contenus dans ces produits complexes représentent encore certains dérivés condensés qui appartiennent aux hydrates de carbone, tels que les matières sucrées. Remarquons, en passant, pour expliquer toutes ces analogies, que la benzine elle-même se rattache jusqu'à un certain point aux carbures fondamentaux des matières sucrées, car elle renferme 12 équivalents de carbone dans sa molécule et peut être transformée directement en hydrure d'hexylène.

D'après M. Berthelot, la matière charbonneuse des météorites se comporte comme la houille, c'est-à-dire donne des carbures qui répondent à la formule $C^{2n}H^{2n+2}$.

On peut résumer tous ces faits en disant que les matières charbonneuses sont changées par l'acide iodhydrique en huile de pétrole.

Le coke, le graphite naturel, la matière charbonneuse retirée des carbures aromatiques vers 280° en présence d'une proportion insuffisante d'acide iodhydrique, le carbone retiré du carbonate de soude par le phosphore à la température rouge, le carbone de bois dépouillé d'hydrogène par le chlore au rouge, tous ces corps sont inattaquables par l'hydracide.

Toutefois, le carbone pur, tel qu'on l'obtient en traitant le charbon de fusain par le chlore au rouge blanc, ayant été dissous ensuite vers 80° dans de l'acide nitrique pur, fournit un composé brun qui se change en carbure d'hydrogène par l'acide iodhydrique. On peut donc, par cette voie détournée, transformer en hydrocarbures le carbone pur, ce qui démontre que ce dernier, malgré ses condensations moléculaires successives, paraît encore conserver quelque chose de la structure de ses générateurs.

Tels sont les résultats obtenus par M. Berthelot.

Pour les résumer et aussi pour montrer comment les substances organiques les plus variées, les corps ternaires et même quaternaires, peuvent être transformés en carbures d'hydrogène, je vais rapporter textuellement le tableau qu'il présente des résultats généraux réalisés par sa méthode universelle d'hydrogénation :

« 1° En général, *un composé organique quelconque* est changé en un carbure d'hydrogène saturé, renfermant le même nombre d'équivalents de carbone. Ainsi, l'alcool $C^4H^6O^2$, l'aldéhyde $C^4H^4O^2$, l'acide acétique $C^4H^4O^4$, l'acétamide $C^4H^5AzO^2$, l'éthylamine C^4H^7Az, le cyanogène C^4Az^2, le chlorure de carbone C^4Cl^6, sont tous changés en *hydrure d'éthylène*, C^4H^6.

« La benzine $C^{12}H^6$, le phénol $C^{12}H^6O^2$, l'aniline $C^{12}H^7Az$, la benzine perchlorée $C^{12}Cl^6$, l'acide benzinosulfurique $C^{12}H^6S^2O^6$, fournissent tous, en définitive, de l'*hydrure d'hexylène*, $C^{12}H^{14}$. La naphtaline fournit un *hydrure de décylène*, $C^{20}H^{22}$, etc.

« Le résultat énoncé s'applique donc aux corps de la série aromatique aussi bien qu'aux corps de la série grasse.

« 2° Les *carbures* et les *autres corps non saturés* n'arrivent pas toujours du premier coup à la saturation complète par l'hydrogène ; mais ils fournissent souvent une série de termes intermédiaires.

« Tels sont en particulier les *hydrures relatifs*, carbures plus hydrogénés qui participent jusqu'à un certain point des propriétés des carbures absolument saturés d'hydrogène.

« Par exemple, le styrolène, $C^{16}H^8$, fournit d'abord un hydrure, $C^{16}H^{10}$; le térébenthène, $C^{20}H^{16}$, fournit deux hydrures, $C^{20}H^{18}$, $C^{20}H^{20}$.

« De même l'aldéhyde benzylique, $C^{14}H^6O^2$, l'acide benzoïque, $C^{14}H^6O^4$, ainsi que la toluidine et ses isomères, $C^{14}H^9Az$, fournissent d'abord un hydrure relatif, le toluène $C^{14}H^8$, avant d'être changés en hydrure tout à fait saturé, $C^{14}H^{16}$.

« 3° Le *chlore*, le *brome*, l'*iode* sont remplacés par l'hydrogène, en fournissant des composés équivalents, puis des carbures saturés. Par exemple, l'éther éthylchlorhydrique, le glycol dichlorhydrique fournissent de l'hydrure d'éthylène.

Les benzines chlorées $C^{12}H^5Cl$ et $C^{12}Cl^6$ donnent d'abord la benzine $C^{12}H^6$, puis l'hydrure d'hexylène $C^{12}H^{14}$.

« 4° Les *éléments de l'eau*, H^2O^2, sont remplacés d'abord par un égal volume d'hydrogène, H^2, dans les alcools proprement dits et dans les acides-alcools et autres corps à fonction mixte.

« Par exemple, l'alcool ordinaire, $C^4H^4(H^2O^2)$, fournit le carbure $C^4H^5(H^2)$; le phénol, $C^{12}H^4(H^2O^2)$, fournit d'abord la benzine, $C^{12}H^4(H^2)$, la glycérine, $C^6H^8O^6$, le carbure C^6H^8, etc.

« De même l'acide lactique, corps à fonction mixte, $C^6H^4(H^2O^2)(O^4)$, est changé d'abord en acide propionique, corps à fonction simple, $C^6H^4(H^2)(O^4)$, etc.

« 5° Les *aldéhydes* et les *acétones* fixent de l'hydrogène par addition, en même temps qu'ils échangent les éléments de l'eau contre un volume égal d'hydrogène. Ainsi l'aldéhyde ordinaire, $C^4H^4O^2$ ou $C^4H^2(H^2O^2)$, devient $C^4H^2(H^2)(H^2)$ ou hydrure d'éthylène, C^4H^6.

« 6° Les *acides à fonction simple* échangent d'abord leur oxygène contre l'hydrogène, à volumes gazeux égaux.

Les *acides monobasiques*, tels que les acides acétique, butyrique, benzoïque, $C^4H^4O^4$, $C^8H^8O^4$, $C^{14}H^6O^4$, se changent ainsi en carbures, tels que $C^4H^4(H^2)$, $C^8H^8(H^2)$, $C^{14}H^6(H^2)$.

« Les *acides bibasiques*, tels que l'acide succinique, $C^8H^6O^8$, fournissent d'abord des acides monobasiques, tels que l'acide butyrique, $C^8H^6(H^2)O^4$, puis des carbures, tels que l'hydrure de butylène, $C^8H^6(H^2)(H^2)$.

« 7° Les *éthers composés* sont changés en deux hydrures saturés, correspondant à l'alcool et à l'acide générateur.

« 8° Les *alcalis* reproduisent l'ammoniaque et les carbures générateurs. Ainsi l'éthylamine, C^4H^7Az, donne $C^4H^6 + AzH^3$; l'aniline, $C^{12}H^7Az$, reproduit $C^{12}H^6 + AzH^3$. Ceci s'applique également aux alcalis primaires, secondaires, tertiaires, etc., les derniers reproduisant deux ou trois molécules de carbure simultanément.

« 9° Les *amides* et les *nitryles* reproduisent l'ammoniaque et le carbure saturé qui répond à l'acide générateur. Par exemple, l'acétamide régénère l'ammoniaque et l'hydrure d'éthylène ; le cyanogène (nitrile oxalique) reproduit l'hydrure d'éthylène, etc.

« 10° Les *carbures d'hydrogène complexes ou polymères*, s'ils ne sont pas déjà saturés d'hydrogène, éprouvent le plus souvent un dédoublement partiel dans l'acte de la saturation : en même temps qu'une portion fournit un carbure saturé, ren-

fermant le même nombre d'équivalents de carbone, une autre portion se scinde en carbures plus simples correspondant aux générateurs. Par exemple, le styrolène, $C^{12}H^{4}(C^{4}H^{4})$, fournit, d'une part, un hydrure $C^{16}H^{10}$, et d'autre part, par dédoublement,

$$C^{12}H^{6} + C^{4}H^{6}.$$

« Les *vrais carbures homologues* ou *forméniques* font exception, n'étant pas scindés sous l'influence hydrogénante.

« En général, les substances mères ou génératrices des composés complexes sont ainsi reproduites. Cette reproduction a même lieu avec les dérivés très éloignés, tels que le bois et les matières charbonneuses, lesquels donnent naissance à des carbures saturés, $C^{12}H^{14}$ et $C^{24}H^{26}$, correspondant aux glucoses générateurs [1]. »

La déshydrogénation des carbures d'hydrogène est une opération qui permet non seulement de passer d'un corps à un autre moins hydrogéné, mais encore qui donne le moyen de préparer un certain nombre de carbures nouveaux : comme l'hydrogénation, elle constitue donc, à ce point de vue, une méthode particulière de préparation des carbures d'hydrogène.

Les moyens d'action du chimiste sont ici plus restreints que ceux qui permettent d'obtenir le résultat inverse, car il n'y a guère qu'un seul procédé qui puisse être considéré comme constituant une méthode générale.

En laissant de côté l'action de la chaleur, qui tend à séparer de l'hydrogène d'après un mécanisme qui a été exposé précédemment, le procédé général de déshydrogénation consiste à introduire du chlore, du brome ou de l'iode dans la molécule du carbure, soit par addition s'il s'agit d'un composé non saturé, soit par substitution, puis à soumettre le composé ainsi obtenu à l'action de la potasse alcoolique ou à celle de l'éthylate de sodium, afin de séparer le corps haloïde à l'état d'hydracide.

Sawitsch a employé avec succès ce procédé pour transformer le propylène en allylène, l'éthylène en acétylène.

En traitant l'éthylène monobromé par l'amylate de sodium, dans un matras clos et chauffé au bain-marie, il se forme lentement un abondant précipité de bromure de sodium ; en ouvrant ensuite la pointe du matras, après refroidissement dans un mélange réfrigérant, on obtient de l'acétylène qui s'est formé en vertu de l'équation suivante :

$$C^{4}H^{3}Br + C^{10}H^{11}NaO^{2} = C^{10}H^{12}O^{2} + NaBr + C^{4}H^{2}.$$

Cette réaction est générale. Elle permet de transformer les carbures éthyléniques en carbures acétyléniques.

C'est ainsi que Sawitsch a obtenu l'allylène en partant du propylène :

$$C^{6}H^{6} - H^{2} = C^{6}H^{4}.$$

Pour cela, on commence par transformer le propylène en bromure de propylène,

$$C^{6}H^{6} + Br^{2} = C^{6}H^{6}Br^{2},$$

corps que l'on décompose par la potasse alcoolique, ce qui fournit du propylène bromé :

$$C^{6}H^{6}Br^{2} + KHO^{2} = KBr + H^{2}O^{2} + C^{6}H^{5}Br.$$

Le propylène bromé, soumis à son tour à l'action de l'éthylate de sodium, perd une molécule d'acide bromhydrique :

$$C^6H^5Br - HBr = C^6H^4.$$

A l'aide du même procédé, M. Caventou a transformé le butylène en crotonylène,

$$C^8H^8 - H^2 = C^8H^6;$$

et M. Reboul a obtenu le valérylène en chauffant pendant plusieurs heures l'amylène bromé avec une solution alcoolique de potasse :

$$C^{10}H^9Br - HBr = C^{10}H^8.$$

Ce nouveau carbure, transformé à son tour en valérylène bromé, et traité de la même manière que précédemment, donne le valylène :

$$C^{10}H^7Br - HBr = C^{10}H^6.$$

On a donc la série suivante pour les carbures à 10 équivalents de carbone :

Hydrure d'amylène.	$C^{10}H^{12}$
Amylène.	$C^{10}H^{10}$
Valérylène.	$C^{10}H^8$
Valylène.	$C^{10}H^8$

Appliquant la même méthode au diamylène, Bauer a pu enlever à ce carbure 2 équivalents d'hydrogène, en passant par le bromure de diamylène, ce qui lui a donné un nouveau carbure, le rutylène :

$$C^{20}H^{20}Br^2 - 2HBr = C^{20}H^{18}.$$

A son tour, ce carbure non saturé peut s'unir à Br^2 et fournir un dibromure qui, en perdant tout son brome à l'état d'acide bromhydrique, engendre un isomère de l'essence de térébenthine :

$$C^{20}H^{16}Br^2 - 2HBr = C^{20}H^{16}.$$

Ainsi, cette méthode de bromuration permet de passer régulièrement d'un carbure saturé à tous les autres carbures moins hydrogénés, renfermant le même nombre d'équivalents de carbone que la molécule génératrice.

CHAPITRE VII

ACTION DES HALOGÈNES SUR LES CARBURES D'HYDROGÈNE

Si le chlore, le brome et l'iode ne se rencontrent pas dans la nature en combinaison avec les carbures d'hydrogène, ces éléments y sont introduits artificiellement par le chimiste. Il en résulte des dérivés extrêmement importants, qui ont été l'objet de nombreuses recherches.

Non seulement on obtient par ce moyen des composés nouveaux qui étendent singulièrement le domaine de la chimie organique, mais encore des corps qui présentent un grand intérêt à plusieurs points de vue : quelques-uns sont utilisés dans les arts et dans l'industrie, même en thérapeutique, comme le chloroforme ; d'autres constituent des dérivés qui permettent de déterminer l'équivalent d'un carbure d'hydrogène ; la plupart servent d'intermédiaires dans la synthèse, pour passer des composés binaires aux corps ternaires et même quaternaires. C'est surtout sous ce dernier rapport que les dérivés halogénés des hydrocarbures ont une importance exceptionnelle en chimie organique.

I. *Dérivés chlorés.*

Le chlore peut agir de plusieurs manières différentes sur les carbures d'hydrogène :

1° Il s'y combine intégralement en formant des produits d'addition.

C'est ainsi que l'éthylène s'unit directement au chlore, même à la température ordinaire, pour constituer la liqueur des Hollandais ; que la benzine, sous l'influence des rayons solaires, forme l'hexachlorure de Mitscherlich, etc.

2° Il enlève de l'hydrogène et se substitue à cet élément équivalent par équivalent.

Cette réaction est très générale. Elle s'applique aussi bien aux carbures forméniques qu'aux carbures non saturés.

3° Il agit à la fois par addition et par substitution. C'est ainsi que la benzine bichlorée ou trichlorée peut donner naissance à 4 chlorures de benzine bichlorés ou trichlorés, en se combinant successivement à 2, 4, 6, 8 équivalents de chlore.

Dans toutes ces réactions, additions ou substitutions, le carbone est respecté : le corps chloré renferme le même nombre d'équivalents de carbone que le corps primitif, rapport essentiel qui caractérise l'action des halogènes sur les carbures d'hydrogène.

Les phénomènes de substitution, qui sont les plus importants, s'effectuent suivant une loi très simple : l'hydrogène est enlevé par le chlore pour former de l'acide chlorhydrique, et, en même temps, prend naissance un composé nouveau dans lequel

chaque équivalent d'hydrogène enlevé se trouve remplacé par un équivalent de chlore, de telle manière que la somme des équivalents d'hydrogène qui peuvent rester encore dans la molécule et ceux du chlore ajouté est précisément égale à la somme primitive des équivalents d'hydrogène.

Par exemple, le formène donne successivement par substitution les composés suivants :

Formène.	C^2H^4
— monochloré.	C^2H^3Cl
— bichloré	$C^2H^2Cl^2$
— trichloré.	C^2HCl^3
— tétrachloré.	C^2Cl^4.

Quel est le rôle du chlore dans ces nouveaux composés? Considérant que l'hydrogène est remplacé atome par atome, Laurent avait émis l'opinion que le corps générateur et ses dérivés chlorosubstitués avaient exactement la même fonction chimique ; en d'autres termes, que le chlore, corps électronégatif analogue à l'oxygène, joue le même rôle que l'hydrogène, corps électropositif, analogue aux métaux.

Cette manière de voir ne saurait être admise : s'il est vrai que les propriétés du chlore sont plus ou moins dissimulées et ne se manifestent plus dans les réactions ordinaires ; qu'elles n'apparaissent plus que sous l'influence des réactifs énergiques ou lors de la destruction de l'édifice moléculaire par la chaleur, cela tient à ce que les composés chlorés doivent être rapprochés, non des sels de la chimie minérale, mais des composés éthérés de la chimie organique. Ainsi le formène monochloré est identique avec l'éther méthylchlorhydrique, dérivé de l'alcool méthylique ; la liqueur des Hollandais, chlorure d'éthylène, n'est autre chose que l'éther dichlorhydrique du glycol, etc. L'élément halogène, introduit dans la molécule, n'a donc point en réalité perdu son individualité : non seulement la fonction chimique du composé chloré n'est plus la même que celle de son générateur, mais la molécule, par le fait de la substitution, a subi des modifications profondes qui seront examinées plus loin.

Toutefois, il ne faut pas perdre de vue que le carbone et ses dérivés chlorosubstitués sont liés par des formules analogues qui correspondent, en général, au même volume de vapeur ; que, par des substitutions inverses, on peut le plus souvent revenir au générateur, comme on l'a déjà vu pour les chlorures de carbone soumis à l'action de l'hydrogène naissant.

Les composés chlorés se préparent tantôt au moyen du chlore libre, tantôt au moyen du chlore à l'état naissant, obtenu avec certains corps peu stables, comme le chlorure d'iode, le perchlorure de phosphore, le chlorure de molybdène, etc.

L'action du chlore libre est parfois si énergique qu'elle peut déterminer l'inflammation du mélange. C'est ce qui a lieu lorsque l'on expose au soleil du chlore et du gaz des marais : le mélange s'enflamme brusquement; il se dépose du carbone, en même temps qu'il se dégage de l'acide chlorhydrique :

$$C^2H^4 + 2Cl = 4HCl + C^2.$$

Toutefois, la réaction peut être modérée par divers artifices; au contraire, pour

la déterminer ou la pousser parfois dans ses dernières limites, il faut souvent élever la température jusqu'au point d'ébullition du carbure.

Parmi les circonstances qui influent puissamment sur la combinaison, il faut citer en première ligne l'action de la lumière. Il est évident que l'efficacité de la lumière est ici du même ordre que celle qui détermine la combinaison du chlore avec l'hydrogène libre.

Que l'on mélange du chlore humide avec du formène, il n'y aura point d'action dans l'obscurité; à la lumière diffuse, par exemple à celle qui est obtenue par la réflexion de la lumière solaire contre un mur, la combinaison s'effectuera lentement, graduellement, avec formation d'acide chlorhydrique et production d'éther méthylchlorhydrique :

$$C^2H^4 + Cl^2 = HCl + C^2H^3Cl.$$

De même, l'éthylène et le chlore humide ne réagissent pas l'un sur l'autre dans l'obscurité, tandis qu'une lumière diffuse, même très faible, provoque la combinaison.

Non seulement la lumière a une influence capitale, mais elle exerce une influence prépondérante sur la quantité d'hydrogène qui peut être éliminé. A la lumière diffuse, on sépare bien 2 ou 3 équivalents d'hydrogène à l'état d'hydracide, mais l'action s'arrête ou se ralentit, et il faut l'intervention de la chaleur pour la continuer; ce n'est ensuite que sous l'influence des rayons solaires les plus intenses que la substitution peut être complétée. Ainsi la liqueur des Hollandais,

$$C^4H^4Cl^2,$$

qui se forme si aisément, même à la lumière diffuse, ne peut être transformée en chlorure de carbone que par l'action directe des rayons solaires :

$$C^4H^4Cl^2 + 4Cl^2 = 4HCl + C^4Cl^6.$$

D'après Regnault, le chlore sec n'agit ni sur le gaz oléfiant sec, ni sur l'acide sulfureux sec; mais si ces trois corps se rencontrent simultanément, la combinaison a lieu avec production de chlorure d'éthylène et d'acide chlorosulfurique :

« Un mélange de chlore et d'acide sulfureux a été exposé pendant plusieurs jours au soleil dans un flacon fermé, sans que l'on pût remarquer le moindre changement.

« La combinaison du chlore avec l'acide sulfureux est déterminée par le fait seul de la réaction du chlore sur le gaz oléfiant et par la production de la liqueur des Hollandais. On peut même dire que la production de cette dernière liqueur est déterminée par la combinaison du chlore avec l'acide sulfureux; car j'ai remarqué que la réaction du chlore sur l'hydrogène bicarboné n'avait pas lieu quand les deux gaz étaient parfaitement secs, au moins à la lumière diffuse. Ainsi, quand les gaz sont secs, le chlore n'a pas d'action sur l'acide sulfureux, il n'a pas non plus d'action sur l'hydrogène bicarboné; mais si on le met en présence avec les deux gaz à la fois, il y a réaction instantanée, production de liqueur des Hollandais et d'acide chlorosulfurique [1]. »

1. *Ann. phys. et chimie*, t. LXIX, p. 171; 1838.

La combinaison d'un carbure avec le chlore est du même ordre que la combinaison de cet élément avec l'hydrogène libre, c'est-à-dire que toutes ces réactions sont exothermiques. D'après Bunsen et Roscoë, il y a absorption des rayons lumineux, surtout des radiations violettes.

Si, d'autre part, on remarque que le chlore décompose l'eau sous l'influence de la lumière, avec un dégagement final de calorique, on s'explique aussi l'efficacité de la vapeur d'eau dans le mélange gazeux. Mais si les matières étrangères sont inaltérables, elles ne servent qu'à produire l'écartement des molécules, et l'action est d'autant plus ralentie que le mélange est plus dilué. C'est ainsi qu'en additionnant un mélange de chlore et de gaz des marais d'une grande quantité d'acide carbonique, la combinaison des deux gaz par la lumière est singulièrement ralentie, ce qui prouve que la destruction brusque de ce mélange, avec mise à nu du carbone, est vraisemblablement due à un échauffement local, capable d'élever la température au point de produire l'inflammation de la masse totale.

Ainsi, la diversité des effets observés expérimentalement doit être attribuée, non à la radiation lumineuse, mais à l'échauffement qu'elle provoque, soit directement, soit indirectement.

L'action de la lumière se fait sentir d'une manière analogue, non seulement sur les carbures forméniques ou éthyléniques gazeux, mais aussi sur les carbures acétyléniques. Ainsi l'acétylène et le chlore, mêlés à volumes égaux, détonent brusquement, même à la lumière diffuse. On se rend compte de ce fait en remarquant que cette réaction développe plus de chaleur que la combinaison directe du chlore avec l'hydrogène :

$$Cl^2 + H^2 = 2HCl, \text{ dégage } + 44 \text{ calories.}$$
$$Cl^2 + C^4H^2 = C^4 + H^2Cl^2 \text{ dégage } + 108 \text{ calories.}$$

Aussi, pour avoir une réaction régulière, telle que la suivante,

$$C^4H^2 + Cl^2 = C^4H^2Cl^2,$$

il faut diluer le mélange avec un gaz inerte ou opérer la combinaison sous l'influence d'une lumière extrêmement affaiblie.

Enfin, le résultat de la chloruration peut être différent suivant que l'on opère dans l'obscurité ou au soleil. En effet, d'après Friedel et Silva, lorsque l'on fait réagir le chlore dans l'obscurité, à basse température, sur le propylène chloré dérivé de l'acétone ou de l'iodure d'allyle, il se dégage de l'acide chlorhydrique pendant toute la durée de l'expérience, et on obtient un produit de substitution, le propylène bichloré :

$$C^6H^5Cl + Cl^2 = HCl + C^6H^4Cl^2.$$

Au soleil ou à la lumière diffuse, le même mélange émet très peu d'hydracide et forme un produit d'addition, le chlorure de propylène chloré, isomère avec la trichlorhydrine :

$$C^6H^5Cl + Cl^2 = C^6H^5Cl.Cl^2 = C^6H^5Cl^3.$$

L'action du chlore insolé est donc ici totalement différente de celle du chlore non insolé.

Il arrive parfois que dans une même réaction deux isomères prennent simulta-

nément naissance. C'est ce qui a lieu dans le cas suivant : lorsque l'on traite en tube clos, à 120 degrés, le chlorure d'isopropyle par le chlorure d'iode, on n'obtient que du chlorure de propylène, liquide bouillant vers 96 degrés :

$$C^6H^7Cl + 2ClI = C^6H^6Cl^2 + HCl + I^2;$$

mais le même corps, attaqué par le chlore au soleil, dans un matras refroidi, fournit à la fois du chlorure de propylène et du méthylchloracétol. Ce dernier, qui répond également à la formule $C^6H^6Cl^2$, bout vers 70 degrés et possède une densité 1,184.

On voit donc, dans ce cas, que le chlorure d'iode, tout en se comportant comme un corps chlorurant, ne peut être identifié dans son action avec le chlore libre.

De même, lorsque l'on traite le toluène par le chlore en présence de l'iode, on obtient du toluène bichloré bouillant à 196 degrés, tandis que par l'action du chlore seulement sur les vapeurs du carbure, il se produit successivement du chlorure de benzyle et du chlorure de benzyle chloré, celui-ci se préparant aussi en attaquant celui-là par le chlorure d'iode.

Pour faciliter l'action du chlore, il est souvent utile d'élever la température et même de réduire l'hydrocarbure en vapeur. Tel est le cas du toluène, du xylène, etc.

Parfois, on se sert d'un dissolvant approprié, comme le chloroforme, l'acide acétique. C'est ainsi que le phénanthrène, quoique facilement attaqué par le chlore, ne donne de produits nets et facilement cristallisables qu'en le dissolvant au préalable dans l'acide acétique. D'après Zetter, on obtient alors facilement du dichlorophénanthrène, $C^{28}H^8Cl^2$, et son tétrachlorure,

$$C^{28}H^8Cl^2.Cl^4,$$

qui cristallise en beaux cristaux fusibles à 145 degrés.

L'emploi du chlore libre présente souvent de telles difficultés qu'il est préférable de recourir au chlore naissant.

Un procédé très simple consisterait à dissoudre la substance que l'on veut chlorurer dans de l'acide chlorhydrique et à dégager du chlore au moyen d'un courant voltaïque. Mais cette méthode est rarement appliquable, même avec les carbures qui sont solubles dans l'acide chlorhydrique. Il faut, dans la pratique, produire du chlore naissant par une réaction chimique, soit au moyen du bioxyde de manganèse et de l'acide chlorhydrique, du chlorate de potasse ou du bichromate de potassium, d'un hypochlorite alcalin, du chlorure d'iode, du perchlorure de phosphore, de l'eau régale, etc.

Dès l'année 1838, Regnault a indiqué le perchlorure d'antimoine comme un réactif capable de fournir une chloruration plus avancée que le chlore libre. En faisant arriver dans un grand flacon du chlore et de l'éthylène monochloré, par exemple, la réaction est difficile à régler à la lumière diffuse ; mais si l'on conduit le gaz qui se dégage d'un mélange de liqueur des Hollandais et d'une solution alcoolique de potasse dans un tube à boule rempli de perchlorure d'antimoine, l'absorption est complète et on sépare à la distillation une liqueur éthérée qui n'est autre chose que du chlorure d'éthylène monochloré :

$$C^4H^3Cl + Cl^2 = C^4H^3Cl^3.$$

Il y a une vingtaine d'années, Church a proposé l'emploi d'un mélange de bichromate de potassium et d'acide chlorhydrique[1]. Un tel mélange réagit énergiquement sur la benzine, et, en se servant d'un réfrigérant ascendant pour condenser les vapeurs qui se dégagent en abondance, on obtient de la benzine monobromée, identique avec le chlorure de phényle préparé à l'aide du phénol et du perchlorure de phosphore.

H. Muller, en collaboration avec Warren de la Rue, ayant essayé de produire des composés iodés par l'action du chlorure d'iode sur le naphte et n'ayant obtenu que des dérivés chlorés, a découvert une méthode de chloruration très efficace. Elle consiste à dissoudre de l'iode dans un carbure liquide et à diriger dans la solution un courant de chlore : le liquide, d'abord d'un brun violet, se fonce peu à peu, de l'acide chlorhydrique se dégage et des composés chlorés prennent naissance.

Utilisant la méthode employée par Regnault, H. Muller a vu que la benzine était attaquée par le perchlorure d'antimoine avec une grande énergie, pour donner finalement un dérivé perchloré, cristallisé, inattaquable par la potasse alcoolique.

Pour appliquer cette méthode, on ajoute à la benzine du protochlorure d'antimoine sec; on opère à chaud la dissolution et on fait passer au sein de la masse un courant de chlore. La substitution s'opère rapidement, surtout si l'on a soin d'élever la température. A la fin de l'opération, on enlève par des lavages le sel d'antimoine et on procède à la séparation des produits chloro-substitués.

A cette méthode, quelque peu brutale, M. Jungfleisch préfère l'autre procédé indiqué par H. Muller, c'est-à-dire l'emploi du chlorure d'iode, parce que ce réactif est très pratique, la substitution s'effectuant régulièrement, graduellement, de manière à faire passer successivement le carbure par toutes ses phases de chloruration.

Que l'on dissolve du chlorure d'iode dans de la benzine et que l'on chauffe modérément le tout, il se dégagera de l'acide chlorhydrique, de l'iode sera mis à nu et on obtiendra de la benzine monochlorée :

$$C^{12}H^6 + 2ClI = C^{12}H^5Cl + HCl + I^2.$$

En opérant en présence d'un excès d'hydrocarbure, tout l'iode se dépose. Agite-t-on le liquide avec une dissolution sulfureuse ou alcaline, on enlève le métalloïde; une trace d'iode cependant résiste, sans doute à l'état de combinaison, car la chlorobenzine prend une teinte rosée à la lumière. Il suffit d'ailleurs d'une exposition prolongée à la lumière, surtout en présence de la potasse caustique, pour enlever toute trace de composé iodé.

A mesure que l'iode se sépare, le réactif s'affaiblit, mais il est facile de lui conserver toute sa puissance : il suffit de faire arriver dans le mélange un courant de chlore pour rendre l'opération continue.

Voici comment il convient d'appliquer le procédé pour chlorurer la benzine ou tout autre carbure attaquable par le réactif :

1. *Journal of the chemical Society*, 2e série, t. I, p. 76; 1863.

On se sert d'une cornue tubulée au fond de laquelle débouche un tube qui amène un courant de chlore sec qui barbote dans le carbure additionné d'une petite quantité d'iode. Le col est en communication avec un réfrigérant ascendant, disposé de manière à condenser les vapeurs et à les ramener à leur point de départ, tandis que l'extrémité opposée est munie d'un système propre à condenser l'acide chlorhydrique. Pour réaliser facilement cette dernière opération, on fait arriver le gaz dans un premier flacon vide par un tube court, puis dans un second flacon, contenant un peu d'eau, à l'aide d'un tube qui vient plonger dans le liquide à peu de distance de la surface. De cette façon, la chloruration marche presque sans surveillance. En effet, le dégagement gazeux vient-il à se ralentir, pour une raison ou pour une autre, une absorption pourra se produire : elle déterminera simplement l'introduction d'une petite quantité d'eau dans le flacon vide. Le courant gazeux se rétablit-il, cette même eau, saturée d'acide chlorhydrique, sera bientôt expulsée et ramenée dans le deuxième flacon. Si l'appareil qui dégage le chlore possède des tubes de sûreté, il est évident qu'il pourra fonctionner d'une manière continue, presque sans surveillance. Enfin, si le réactif attaque difficilement le carbure ou si la masse tend à prendre de la consistance, il sera utile de pouvoir chauffer la cornue avec un bec de gaz muni d'un régulateur, d'un soufflet de Cavaillé-Coll, par exemple.

Appliquons maintenant cette méthode à la chloruration de la benzine.

Au début, il se forme surtout de la benzine monochlorée :

$$C^{12}H^6 + 2Cl = C^{12}H^5Cl + HCl,$$

puis le col de la cornue se garnit de cristaux et le tout se prend en masse par le refroidissement. Cette masse est constituée par de la benzine bichlorée :

$$C^{12}H^5Cl + Cl^2 = C^{12}H^4Cl^2 + HCl.$$

Vient-on à chauffer cette masse, elle se liquéfie, et le courant gazeux, loin de tendre à la solidifier, lui donne au contraire une certaine fluidité, tellement qu'au bout d'un certain temps le produit cesse de se solidifier par le refroidissement ; il s'est alors formé une grande quantité de benzine trichlorée :

$$C^{12}H^4Cl^2 + Cl^2 = C^{12}H^3Cl^3 + HCl.$$

Le courant gazeux étant maintenu, la masse tend de nouveau à se solidifier et ne peut plus être maintenue liquide qu'à une température élevée ; c'est alors la benzine quadrichlorée qui domine :

$$C^{12}H^3Cl^3 + Cl^2 = C^{12}H^2Cl^4 + HCl.$$

En prolongeant l'action du chlore, le tout reste encore solidifiable par le refroidissement ; cependant le point de fusion s'abaisse sensiblement, à mesure que la benzine quintichlorée se forme en plus grande quantité :

$$C^{12}H^2Cl^4 + Cl^2 = C^{12}HCl^5 + HCl.$$

Enfin, comme dernier terme de la chloruration, on finit par obtenir, quoique péniblement, de la benzine perchlorée, corps qui ne fond plus qu'à une température élevée :

$$C^{12}HCl^5 + Cl^2 = C^{12}Cl^6 + HCl.$$

La totalité de la réaction est donc représentée par l'équation suivante :

$$C^{12}H^6 + 6Cl^2 = 6HCl + C^{12}Cl^6.$$

Il est entendu que tous les produits qui précèdent se forment simultanément et que chaque équation marque la phase où le carbure chloré correspondant passe par un maximum. Au début, la benzine entre seule en réaction et forme de la benzine monochlorée, laquelle s'attaque elle-même en très petite proportion pour donner un peu de benzine bichlorée dont la quantité augmente d'autant plus qu'il y a moins de benzine libre et davantage de benzine monochlorée, etc.

En d'autres termes, dans la pratique, tous les dérivés chloro-substitués peuvent se trouver en présence à un moment donné, mais il y en a toujours un qui existe en plus grande abondance, jusqu'à ce que l'on arrive au terme de l'opération qui est la benzine perchlorée, comme l'indique le tableau suivant :

Benzine monochlorée	$C^{12}H^5Cl$
— bichlorée	$C^{12}H^4Cl^2$
— trichlorée	$C^{12}H^3Cl^3$
— tétrachlorée	$C^{12}H^2Cl^4$
— quintichlorée	$C^{12}H\,Cl^5$
— perchlorée	$C^{12}Cl^6$.

Tous ces composés ont été obtenus à l'aide d'une réaction identique, sous l'influence d'un seul agent, le chlorure d'iode.

Le chlorure d'iode a été employé pour chlorurer les carbures forméniques, ou mieux, leur premier dérivé chloré.

Kraffs et Merz ont vu que le chlorure de propane, C^6H^7Cl, fournit à 200°, en vase clos, non pas du perchlorure de propane (hydrure de propylène perchloré), mais bien les produits de son dédoublement, sous l'influence d'un excès de réactif :

$$C^6H^7Cl + 7Cl^2 = 7HCl + C^6Cl^8$$
$$C^6Cl^8 + Cl^2 = C^4Cl^6 + C^2Cl^4.$$

On obtient ainsi, comme produit final, un mélange d'hydrure d'éthylène perchloré et de formène perchloré, réaction qui répond à la suivante :

$$C^6H^8 + H^2 = C^4H^6 + C^2H^4.$$

Semblablement, la chloruration de l'isobutane, ou plutôt de l'iodure d'isobutyle, a lieu d'après l'équation suivante :

$$C^8H^{10} + 11Cl^2 = C^6Cl^8 + C^2Cl^4 + 10HCl.$$

En outre, une partie de l'hydrure de propylène perchloré se dédouble sous l'influence de la chaleur et du chlore en sesquichlorure C^4Cl^6 et en formène tétrachloré C^2Cl^4.

D'après les expériences de Beilstein, de Kuhlberg et de Tawildarow, le toluène et le xylène fournissent par leur chloruration complète de la benzine perchlorée; mais en opérant avec le chlorure d'iode, les carbures de la série grasse peuvent également prendre naissance comme produits accessoires.

Tel est le cas du cumène ou triméthylbenzine, qui donne à la fois de la benzine hexachlorée et du tétrachlorure de carbone :

$$C^{18}H^{12} + 15Cl^2 = C^{12}Cl^6 + 3C^2Cl^4 + 12HCl,$$

dédoublement qui équivaut à la mise en liberté des générateurs de l'hydrocarbure.

Le cymène fournit, en outre, du sesquichlorure de carbone :

$$C^{20}H^{14} + 17Cl^2 = C^{12}Cl^6 + 2C^2Cl^4 + C^4Cl^6 + 14HCl.$$

Le diphényléthane, l'anthracène et le phénantrène ne subissent aucun dédoublement sous les mêmes influences [1].

Voici quelques autres procédés de chloruration qui ont été préconisés et employés avec succès dans quelques cas particuliers :

D'après M. Damoiseau, un grand nombre de corps organiques, sur lesquels le chlore et le brome libres ne réagissent que sous l'influence de la chaleur et des rayons solaires, sont rapidement attaqués en présence du noir animal, préparé par la méthode de Bussy et calciné à une haute température.

En faisant passer dans un tube contenant ce produit, chauffé entre 350-300°, un courant de chlore et de chlorure d'éthyle, on reproduit tous les dérivés décrits par Regnault, depuis le chlorure d'éthyle monochloré jusqu'au sesquichlorure de carbone.

Dans les mêmes conditions, le chlore réagit sur l'éthylène avec tant d'énergie que la chaleur développée détermine l'incandescence du charbon ; avec le chlorure d'éthylène tout formé, la réaction s'effectue avec une régularité parfaite et l'on obtient tous les termes de la série des chlorures d'éthylène chlorés.

Le même procédé a permis à l'auteur de réaliser avec une facilité plus grande encore la substitution du brome à l'hydrogène dans le bromure d'éthyle et dans le bromure d'éthylène, lesquels fournissent tous les dérivés bromés jusqu'au sesquibromure de carbone inclusivement ; toutefois, ce dernier corps est ordinairement mélangé d'éthylène perbromé, car on sait qu'il ne peut subsister à l'état de vapeur qu'en présence d'un grand excès de brome.

Les dérivés méthyliques se prêtent également à la chloruration et à la bromuration par cette méthode.

C'est ainsi qu'un mélange de chlore et de chlorure de méthyle donne du chloroforme en abondance, procédé de préparation qui pourrait être, selon l'auteur, avantageusement substitué à la méthode ordinaire par l'alcool et le chlorure de chaux, si l'on parvenait à se procurer à bon compte le chlorure de méthyle.

Le bromure de méthyle fournit à volonté, en variant seulement les proportions de brome, les corps suivants :

$$C^2H^2Br^2,\ C^2HBr^2,\ C^2Br^4.$$

Vers 300°, l'acide acétique, attaqué par le chlore ou le brome dans un tube à charbon, se transforme en acide carbonique et en chloroforme ou en bromoforme :

1. *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VIII, p. 1296.

$$C^4H^4O^4 + Cl^6 = C^2O^4 + 3\,HCl + C^2HCl^3$$
$$C^4H^4O^4 + Br^6 = C^2O^4 + 3\,HBr + C^2HBr^3.$$

Aronhein a préconisé l'emploi du perchlorure de molybdène, corps qui perd et reprend son chlore avec une régularité parfaite. Suivant l'auteur, il présente sur le chlorure d'iode l'avantage de pouvoir être isolé plus facilement des produits de la réaction. On l'obtient d'ailleurs facilement en attaquant à chaud par le chlore le sulfure de molybdène sec.

Additionnée seulement de 1 0/0 de ce composé, la benzine est rapidement attaquée par le chlore et transformée en benzine bichlorée, par exemple.

Sous l'influence du même réactif, le toluène, légèrement chauffé, se change en toluène monochloré, sans qu'il se forme de dérivé benzylé. On peut obtenir par ce moyen les mono, di et trichlorotoluènes [1].

On sait que le chlore réagit vivement sur la nitro-naphtaline fondue. Il se produit tout d'abord une huile épaisse, qui est sans doute un produit d'addition,

$$C^{20}H^7(AzO^4).Cl^2,$$

laquelle dégage à chaud de l'acide chlorhydrique et des vapeurs rouges et donne successivement à la distillation les mono, di, tri et tétranaphtalines.

En remplaçant le chlore par le perchlorure de phosphore, Atterberg a obtenu avec la naphtaline chloronitrée de la dichloronaphtaline, fusible à 66°. Avec la naphtaline dichloronitrée, il se produit une trichloronaphtaline, fusible à 129°, et le même corps prend naissance avec la naphtaline monochlorée dinitrée. Enfin les dinitronaphtalines α et β engendrent des naphtalines dichlorées qui fondent respectivement à 107° et à 128° [2].

Atterberg et Widmann ont préparé une *naphtaline perchlorée*, $C^{20}H^3Cl^5$, en attaquant par le même réactif une naphtaline tétrachlorée mononitrée, obtenue en prenant pour point de départ un dichlorure de naphtaline trichlorée [3].

Enfin, par l'action du perchlorure de phosphore, Beilstein et Kourbatow ont reproduit avec la dichloraniline la trichlorobenzine ordinaire (trichlorobenzine dissymétrique préparée à l'aide du chlorure d'iode); la trichlorobenzine symétrique de Kœrner s'obtient en soumettant à l'action de l'azotite d'éthyle la trichloraniline ordinaire, etc.

D'après Beilstein et Kourbatow, la nitrobenzine, sous l'influence du perchlorure d'antimoine, donne une benzine tétrachlorée et du chlorure de Julin.

Les perchlorures de phosphore et d'antimoine sont donc des chlorurants énergiques. Il n'en est pas de même des trichlorures correspondants, dont l'efficacité paraît douteuse.

Le trichlorure de phosphore n'attaque pas le toluène, même à 250°. Il faut faire passer les deux corps dans un tube chauffé à une haute température; même dans ces conditions, il ne se forme pas de composé chloré défini, Michaelis et Lange

1. *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XIII, p. 400.
2. Même recueil, t. IX, p. 316 et 929.
3. *Nova acta Soc. Scient.* Upsal, 1877.

n'ayant pu retirer des produits de la réaction que du stylbène, $C^{28}H^{12}$, accompagné de phosphore mis à nu :

$$6C^{14}H^{8} + 4PhCl^{5} = 3C^{28}H^{12} + 12HCl + 4Ph.$$

Le trichlorure d'antimoine attaque la benzine avec formation de diphényle. W. Smith représente la réaction par l'équation suivante :

$$5C^{12}H^{6} + 2SbCl^{3} = 3(C^{6}H^{5})^{2} + 6HCl + Sb^{2}.$$

On sait que cette transformation a lieu sous l'influence de la chaleur seule.

Dans les mêmes conditions, la naphtaline fournit de l'isodinaphtyle, dernier corps qui prend également naissance sous la seule influence de la chaleur.

Quel que soit le mode de préparation suivi pour former des dérivés chlorés, ces corps présentent avec leurs générateurs des relations intéressantes au point de vue de leurs propriétés physiques. Ces faits ont été signalés dès l'origine par Regnault, Dumas, Deville, Cahours, etc.

Règle générale, la substitution du chlore à l'hydrogène élève les points de fusion et d'ébullition, augmente la densité.

C'est ce qui ressort de la comparaison des points d'ébullition des composés chlorés du chlorure d'éthylène :

				Ébullition.	
Chlorure d'éthylène.		$C^4H^4Cl^2$	(Dumas)	85°	Diff. 30°
—	— chloré.	$C^4H^3ClCl^2$	(Regnault)	115°	
—	— bichloré	$C^4H^2Cl^2Cl^2$	—	135°	Diff. 20°
—	— trichloré	$C^4HCl^3Cl^2$	(Pierre)	153°,8	Diff. 18°,8
—	— perchloré	$C^4Cl^4Cl^2$	(Regnault)	182°	Diff. 28°,2

Comme l'a fait remarquer M. Jungfleisch, les substitutions extrêmes élèvent les points d'ébullition de quantités sensiblement égales et supérieures à celles qui répondent aux termes intermédiaires.

Les mêmes remarques s'appliquent aux dérivés chlorés du toluène ou à ses isomères.

Toluène.		$C^{14}H^8$ (Beilstein). . .	111°	Diff. 67°
—	chloré (Deville).	$C^{14}H^7Cl$.	176°	
—	bichloré (Beilstein)	$C^{14}H^6Cl^2$.	201°	Diff. 31°
—	trichloré (Naquet)	$C^{14}H^5Cl^3$.	240°	Diff. 39°
—	tétrachloré (Beilstein)	$C^{14}H^4Cl^4$.	270°	Diff. 30°
—	pentachloré (Naquet)	$C^{14}H^3Cl^5$	300°	Diff. 30°

Bien qu'il s'agisse ici de composés chloro-substitués obtenus par des méthodes différentes et, par suite, non rigoureusement comparables, la règle subsiste tou-

jours. Le dérivé de Deville est, comme on l'a dit plus haut, le chlorure de benzyle ; or, en prenant pour terme de comparaison les chlorotoluènes véritables, ayant pour points d'ébullition 156-160°5, la différence est plus faible, il est vrai, mais elle est encore égale à 45-50°, supérieure par conséquent aux différences intermédiaires.

Du reste, voici un exemple où tous les corps chlorés ont été préparés avec le chlorure d'iode, ce qui rend la comparaison plus probante :

			Pointe d'ébullition.	Différences.
Benzine		$C^{12}H^6$	80°,5	
				52°,5
—	monochlorée	$C^{12}H^5Cl$	133°	
				38°
—	dichlorée	$C^{12}H^4Cl^2$	171°	
				35°
—	trichlorée	$C^{12}H^3Cl^3$	206°	
				34°
—	tétrachlorée	$C^{12}H^2Cl^4$	240°	
				32°
—	pentachlorée	$C^{12}HCl^5$	272°	
				54°
—	perchlorée	$C^{12}Cl^6$	326°	

On voit que pour tous les termes intermédiaires de cette série, les différences sont sensiblement les mêmes, tandis qu'elles sont plus élevées pour les termes extrêmes, ce qui conduit à penser qu'au moment où le premier et le dernier équivalent d'hydrogène sont enlevés par le chlore, il se produit quelque chose de particulier qui ne s'observe pas dans les substitutions intermédiaires.

Quoi qu'il en soit, il faut tenir compte de cette remarque lorsque l'on veut calculer les points d'ébullition probables des composés chlorés. D'ailleurs, la différence moyenne varie d'une série à l'autre :

L'éthylène bichloré	$C^4H^2Cl^2$	bout à	46°	Diff. 82°
— perchloré	C^4Cl^4	— à	122°	

soit 41° par équivalent substitué, tandis que pour les dérivés chlorés de la série des Hollandais, la moyenne est seulement de 24 à 25°.

Voici quelques autres exemples dans lesquels les différences entre les points d'ébullition des dérivés halogénés analogues qui correspondent à l'hydrure d'éthylène et à l'étylène sont à peu près les mêmes, mais variables avec la nature de l'élément substitué, cette différence pour les chlorures étant en moyenne de 30°, de 25° pour les bromures et de 16° seulement pour les iodures, de telle sorte qu'il semble qu'elle soit en rapport avec les quantités de chaleur dégagées dans l'acte de la combinaison :

	Formules.	Points d'ébullition.	Différences.
Chlorure d'éthyle	C^4H^5Cl	12°	
— de vinyle	C^4H^3Cl.	—18°	30°
Chlorure d'éthylène chloré.	$C^4H^3Cl^3$.	115°	
Éthylène trichloré.	C^4HCl^3.	87°	28°
Bromure d'éthylidène	$C^4H^4Br^2$	110-112°	
Éthylène dibromé.	$C^4H^2Br^2$	88°	24-22°
Iodure d'éthyle	C^4H^5I	72°	
— de vinyle.	C^4H^3I	56°	16°

Les points de fusion des composés chlorés donnent lieu à des considérations d'un autre ordre.

A première vue, ceux des dérivés chlorés de la benzine ne présentent entre eux aucune relation :

	Fusion.	
$C^{12}H^5Cl$. . .	— 40°	
$C^{12}H^4Cl^2$ . .	+ 53°	Diff. + 93°
$C^{12}H^3Cl^3$ . .	+ 17°	Diff. — 36°
$C^{12}H^2Cl^4$ . .	+139°	Diff. + 122°
$C^{12}HCl^5$. . .	+ 74°	Diff. — 65°
$C^{12}Cl^6$ . . .	+226°	Diff. + 152°

Ainsi qu'on peut le voir, les dérivés par substitution impaire sont beaucoup plus fusibles que ceux dans lesquels la substitution porte sur un nombre pair d'équivalents d'hydrogène. En tenant compte de cette remarque et en divisant ces dérivés en deux séries, on constate que le point de fusion est d'autant plus élevé que la substitution porte sur un plus grand nombre d'équivalents d'hydrogène :

Série impaire.			Série paire.		
$C^{12}H^5Cl$. . .	— 40°		$C^{12}H^4Cl^2$ . .	+ 53°	
$C^{12}H^3Cl^3$ . .	+ 17°	Diff. +57°	$C^{12}H^2Cl^4$ . .	+139°	Diff. +86°
$C^{12}HCl^5$. . .	+ 74°	Diff. 57°	$C^{12}Cl^6$ . . .	+226°	Diff. 87°

Ainsi, dans la série paire, le point de fusion, en passant d'un corps à l'autre, augmente de 86-87°, tandis que dans la série impaire cette différence est seulement égale à 57°.

Des observations analogues s'appliquent aux dérivés bromés et iodés de la ben-

zine ; car, sans tenir compte des isoméries, on peut voir ci-après que ces différences sont du même ordre :

Benzine monobromée. .	$C^{12}H^5Br$. .	liquide
— bibromée . . .	$C^{12}H^4Br^2$.	+ 89°
— tribromée . . .	$C^{12}H^3Br^3$.	liquide et cristallisable.
. . . .	. . . . . .	. . . .
Benzine monoiodée. . .	$C^{12}H^5I$ . .	liquide
— biiodée	$C^{12}H^4I^2$. .	+ 127°
— triiodée	$C^{12}H^3I^3$. .	+ 76°

Enfin, avec les dérivés chloronitrés, les choses marchent dans le même sens, comme on peut s'en convaincre par l'examen du tableau ci-dessous :

		Fusion.
Benzine	$C^{12}H^6$.	+ 3°
— nitrée	$C^{12}H^5(AzO^4)$. .	+ 3°
— monochlorée	$C^{12}H^5Cl$. . . .	— 40°
— — nitrée α. .	$C^{12}H^4(AzO^4)Cl$.	+ 83°
— — nitrée β. .	$C^{12}H^4(AzO^4)Cl$.	+ 15°
— bichlorée.	$C^{12}H^4Cl^2$ . . .	+ 53°
— — nitrée	$C^{12}H^3(AzO^4)Cl^2$.	+ 54°5
— trichlorée.	$C^{12}H^3Cl^3$ . . .	+ 17°
— — nitrée	$C^{12}H^2(AzO^4)Cl^3$.	+ 57°
— quadrichlorée.	$C^{12}H^2Cl^4$ . . .	+ 139°

De même que pour les points d'ébullition et de fusion, les densités augmentent à mesure que le chlore s'introduit dans les molécules hydrocarbonées. La comparaison de la densité des benzines chlorées obtenues par le chlorure d'iode vient à l'appui de cette remarque :

			Densités à 10°.	
Benzine.	$C^{12}H^6$ . .	liquides.	0,9881	
— monochlorée . .	$C^{12}H^5Cl$.	liquides.	1,1169	Diff. + 0,1288
— dichlorée	$C^{12}H^4Cl^2$.	crist.	1,4581	Diff. + 0,3412
— trichlorée. . . .	$C^{12}H^3Cl^3$.	crist.	1,5740	Diff. + 0,1159
— tétrachlorée. . .	$C^{12}H^2Cl^4$.	crist.	1,7344	Diff. + 0,1604
— pentachlorée . .	$C^{12}HCl^5$.	crist.	1,8422	Diff. + 0,1078

Si ce n'est le sens dans lequel elles marchent, ces différences ne sont nullement comparables, ce qui tient évidemment à ce que ces densités ont été prises à la même température ; en prenant ces dernières au point d'ébullition, on voit que les différences sont d'autant plus faibles que la substitution est plus avancée.

Densités aux températures d'ébullition :

	T. d'ébullition.	Densités.	Différences.
$C^{12}H^{6}$.	80°,5	0,812	
$C^{12}H^{5}Cl$.	153°	0,980	+ 0,168
$C^{12}H^{4}Cl^{2}$.	171°	1,123	+ 0,143
$C^{12}H^{3}Cl^{3}$. . . .	206°	1,227	+ 0,104
$C^{12}H^{2}Cl^{4}$	240°	1,315	+ 0,088
$C^{12}HCl^{5}$.	272°	1,369	+ 0,054
$C^{12}Cl^{6}$	326°	1,423	+ 0,054

Les mêmes faits se reproduisent en comparant les densités à la température de fusion, à la condition toutefois que l'on divise les dérivés chloro-substitués en séries paire et impaire.

En calculant avec les densités ci-dessus les volumes spécifiques des composés correspondants, on remarque que ces volumes augmentent d'une quantité sensiblement constante, soit 17,57 en moyenne. En outre, l'augmentation de volume spécifique dû à une substitution paire est toujours plus faible que celle qui répond à une substitution impaire, ce qui est mis en évidence par le tableau suivant :

Volumes spécifiques aux points d'ébullition et de fusion :

	V. aux T. d'ébullition.	V. aux points de fusion.	Différences.	
$C^{12}H^{6}$. . .	96,059	87,151		
$C^{12}H^{5}Cl$. .	114,795	95,582	. . . . .	+ 8,431
$C^{12}H^{4}Cl^{2}$.	130,899	117,600	+ 22,018	
$C^{4}H^{3}Cl^{3}$. .	147,921	124,571	. . . . .	+ 6,971
$C^{12}H^{2}Cl^{4}$.	164,258	149,171	+ 24,6	
$C^{12}HCl^{5}$. .	182,980	154,154	. . . . .	+ 4,983
$C^{12}Cl^{6}$ . .	200,281	179,811	+ 25,557	

Ainsi le volume spécifique aux températures de fusion s'accroît de quantités très irrégulières en apparence, mais toute discordance disparaît en divisant les dérivés en deux séries : un corps de la série impaire se transforme-t-il en un corps de la série paire, le volume augmente de 24 en moyenne; au contraire, un corps de substitution paire se transforme-t-il en un corps de substitution impaire, l'augmentation de volume est environ quatre fois moins considérable. D'où il suit que les volumes spécifiques, comparés deux à deux, entre composés du même ordre, repré-

sentent des différences à peu près constantes, la valeur moyenne de ces différences étant voisine de 30.

En résumé, dit M. Jungfleisch, la comparaison des volumes spécifiques des composés chlorés de la benzine démontre que :

« 1° Aux points de fusion, ces corps se divisent nettement en deux séries très différentes l'une de l'autre ;

« 2° Ces deux séries se modifient sensiblement de la même manière par le fait de la substitution, de telle sorte que la substitution de deux équivalents de chlore à deux équivalents d'hydrogène change d'une quantité constante le volume spécifique du corps dans lequel la substitution a été effectuée;

« 3° Aux points d'ébullition, ces différences se sont en grande partie effacées, et chaque équivalent substitué augmente le volume spécifique d'une quantité sensiblement constante [1]. »

II. *Dérivés bromés.*

Le brome réagit moins énergiquement que le chlore sur les carbures d'hydrogène; en raison même de cette circonstance, les résultats qu'il fournit sont plus nets, plus faciles à réaliser. En outre, comme ils sont plus aisément attaqués, soit par la chaleur, soit par les réactifs, les composés bromés se prêtent mieux que les composés chlorés aux doubles décompositions, par exemple à leur transformation en corps ternaires, par suite de l'échange des éléments de l'acide bromhydrique contre les éléments de l'eau. C'est ainsi que le bromure d'éthylène peut être finalement transformé en glycol :

$$C^4H^4Br^2 = C^4H^2(HBr)^2$$
$$C^4H^2(HBr)^2 + 2H^2O^2 = C^4H^2(H^2O^2)^2 + 2HBr.$$

A une température plus ou moins élevée, la chaleur décompose la plupart des dérivés bromés, avec formation d'hydracide, de brome libre et même de matière charbonneuse, surtout si la température dépasse 300°. Leur aptitude à se laisser attaquer par les réactifs les rend très précieux dans la synthèse; aussi ont-ils été l'objet d'un grand nombre de travaux, bien que leur étude soit encore moins avancée que celle des composés chlorés.

Le brome libre est le plus souvent employé pour effectuer la bromuration, soit à froid, soit à chaud ou en vases scellés.

Il se combine à plusieurs hydrocarbures dès la température ordinaire. Que l'on verse un peu de brome dans un flacon plein d'éthylène, même à la lumière diffuse, la décoloration aura lieu immédiatement par l'agitation, les deux corps se combineront intégralement pour former du bromure d'éthylène, corps analogue à la liqueur des Hollandais :

$$C^4H^4 + Br^2 = C^4H^4Br^2.$$

Le brome réagit directement sur l'acétylène, à la façon du chlore, pour donner naissance à des corps analogues, lesquels répondent à ces derniers, terme pour terme. La réaction est même si énergique qu'il est nécessaire de refroidir le mélange gazeux.

1. *Annales de physique et de chimie*, t. XV, p. 315; 1868.

Le formène commence à être attaqué à la lumière diffuse et l'hydrogène est enlevé, équivalent par équivalent, de manière à donner naissance à la série suivante, que l'on obtient le plus souvent d'une manière indirecte :

Formène	monobromé	C^2H^3Br
—	bibromé	$C^2H^2Br^2$
—	tribromé	C^2HBr^3
—	tétrabromé	C^2Br^4.

Les carbures forméniques ne sont transformés que par substitution, tandis que les carbures non saturés peuvent donner à la fois des produits d'addition et des produits de substitution.

Dans tous les cas, la lumière exerce une action énergique qu'il est facile de mettre en évidence. Que l'on fasse tomber, par exemple, deux ou trois gouttes de brome dans un flacon rempli d'allylène, la réaction aura lieu régulièrement à l'ombre, avec production des deux corps suivants, qui prendront naissance simultanément :

$$C^6H^4 + Br^2 = C^6H^4Br^2$$
$$C^6H^4 + 2Br^2 = C^6H^4Br^4.$$

Au soleil, la première goutte de brome dégagera immédiatement de l'acide bromhydrique avec formation d'un liquide noir, en partie carbonisé.

Le brome attaque vivement les carbures camphéniques. Il fournit notamment avec la térébenthine les mêmes produits que ceux que l'on obtient avec le chlore, c'est-à-dire des produits de substitution, dérivés les uns du carbure, les autres de son bromhydrate.

Par contre, il ne réagit qu'avec beaucoup de lenteur sur les carbures benzéniques, à la température ordinaire. Un mélange de 1 équivalent de benzine et de 2 équivalents de brome doit être abandonné à lui-même pendant une semaine au moins pour donner une proportion notable de monobromobenzine :

$$C^{12}H^6 + Br^2 = HBr + C^{12}H^5Br,$$

corps identique avec celui que l'on obtient en traitant le phénol par le perbromure de phosphore :

$$C^{12}H^6O^2 + PhBr^5 = C^{12}H^6Br + HBr + PhBr^3O^2.$$

La réaction est rendue plus facile en présence d'un peu d'iode ; il se forme sans doute un bromure d'iode dont l'action est analogue à celle du chlorure d'iode. Il est à noter que l'iode peut se dissoudre dans les carbures benzéniques sans déterminer aucune réaction, même à la température d'ébullition du carbure.

Le toluène s'attaque également avec lenteur, même en présence de l'iode. Il se fait d'abord, à froid, du toluène monobromé, et il faut deux ou trois semaines pour obtenir du toluène bibromé ; le toluène tribromé ne prend pas naissance à la température ordinaire (Fittig).

Pour les homologues supérieurs, il faut favoriser l'action par une élévation de température. C'est ainsi que le brome n'attaque l'éthylbenzine qu'à l'ébullition pour former un dérivé bibromé.

D'après W. H. Green, la bromuration des carbures benzéniques se fait bien en présence du chlorure d'aluminium : en chauffant avec ce corps un mélange de benzine et de brome, la réaction est si rapide qu'il est nécessaire de munir le ballon où elle s'effectue d'un réfrigérant ascendant. On obtient par ce moyen les benzines mono et bibromées.

Gustavson a préconisé l'emploi du bromure d'aluminium pour bromurer avec une singulière facilité les carbures d'hydrogène, et en particulier les carbures aromatiques. Si l'un de ces derniers est versé dans du brome sec, tenant seulement en dissolution une très petite quantité de bromure d'aluminium, tout l'hydrogène qui reste dans le noyau aromatique sera remplacé par le brome avec formation d'acide bromhydrique ; l'action est tellement énergique qu'il faut opérer dans une éprouvette au voisinage de zéro.

Par ce moyen, la benzine pure fournit du premier coup la benzine perbromée :

$$C^{12}H^6 + 6Br^2 = 6HBr + C^{12}Br^6.$$

Or, ce corps ne prend naissance, en vase clos, par l'action directe du brome sur le carbone, même en présence de l'iode, qu'à une temperature voisine de 250° (Gessner), fait qui montre tout l'avantage de la nouvelle méthode.

Le toluène ne fournit qu'un dérivé pentabromé,

$$C^{12}H^5(C^2H^3) + 5Br^2 = C^{12}Br^5(C^2H^3) + 5HBr,$$

les trois équivalents d'hydrogène qui ont été introduits dans le noyau benzénique étant respectés. En opérant en présence d'un très léger excès de brome, la réaction est si nette qu'on peut l'utiliser pour préparer commodément l'acide bromhydrique.

Semblablement, le mésitylène donne un dérivé tribromé qui fond à 224°.

Le cymène, dérivé du camphre, se scinde en toluène pentabromé, fusible à 282-285°, et en bromure d'isopropyle bouillant à 62-63°. Comme il ne se forme pas ici de produits secondaires, on peut supposer qu'il se produit d'abord du toluène tribromé, en raison du mécanisme cité plus haut, et en même temps du propylène,

$$C^{20}H^{14} + 5Br^2 = C^{14}H^5Br^5 + 5HBr + C^6H^6;$$

le propylène mis en liberté se combinant à l'acide bromhydrique pour former le bromure d'isopropyle :

$$C^6H^6 + HBr = C^6H^7HBr.$$

La bromuration de la naphtaline par le bromure d'aluminium se fait avec une grande violence. Avec 1 équivalent de carbure et 16 équivalents de brome, tout l'hydrogène est chassé et remplacé par du brome :

$$C^{20}H^8 + 8Br^2 = 8HBr + C^{20}Br^8.$$

La méthode est donc très générale : nul doute que ce nouveau réactif ne soit avantageusement employé pour obtenir une foule de carbures bromés avec les carbures d'hydrogène.

Au lieu de prendre un carbure libre pour point de départ, il est souvent plus commode de se servir d'un dérivé bromé, iodé ou même nitré.

D'après Merz et Weith, les iodures de méthyle et d'éthyle sont énergiquement attaqués par le brome et donnent respectivement du formène tétrabromé et de l'éthane hexabromé.

L'iodure d'allyle, traité par une fois et demie son poids de brome, donne du tribromure d'allyle, même à la température ordinaire :

$$C^6H^5I + Br^3 = C^6H^5Br^3 + I.$$

Le bromure d'allyle et le brome, chauffés vers 200°, engendrent par substitution un carbure pentabromé, C^6HBr^5, qui se dédouble à une température plus élevée en méthane, éthane et éthylène perbromés.

Tandis que l'iodure de butyle, vers 250°, fournit avec le brome de l'éthylène perbromé, comme produit principal, le biiodure d'isobutyle dès 175° se transforme en isobutane hexabromé, $C^8H^4Br^6$.

L'iodure d'hexyle, à 120°, produit de l'hexane hexabromé, hexane octobromé et hexylène octobromé ; à une température plus haute, ce dernier corps perd du brome et on obtient de la benzine perbromée, produit très stable qui prend naissance dans une foule de réactions de ce genre. C'est ainsi que le dibromure d'amylène fournit, à une haute température, un charbon d'où l'on peut extraire de la benzine perbromée.

Par l'action du brome sur la nitrobenzine, à une température de 250°, Kekulé a préparé une tétrabromobenzine fusible à 175°, identique, d'après Meyer, avec le corps qui a été obtenu par Riche et Bérard, en soumettant à l'action directe du brome la paradibromobenzine.

Enfin, plusieurs composés oxygénés, soumis à l'action du brome, peuvent perdre tout leur oxygène et donner des dérivés bromés d'hydrocarbures.

C'est ainsi que le produit ultime de l'action du brome sur l'acide malonique est le bromoforme (Bourgoin); que l'acide succinique donne d'abord de l'acide bibromosuccinique, lequel, sous l'influence d'une nouvelle quantité de brome, se transforme en hydrure d'éthylène tétrabromé, isomère avec le perbromure d'acétylène (Bourgoin) :

$$C^8H^4Br^2O^8 + 2Br^2 = 2C^2O^4 + C^4H^2Br^4 + 2HBr.$$

Vers 150°, l'acide pyrotartrique, en présence du brome et de l'eau, se change en bromhydrate d'éthylène tribromé, etc.

Quel que soit le procédé employé pour bromurer les corps, les carbures bromés obtenus présentent avec les carbures générateurs des relations du même ordre que celles qui ont été signalées à propos des composés chlorés.

On sait que la lumière est efficace pour provoquer la combinaison du brome avec l'hydrogène libre : il en est de même pour l'hydrogène en combinaison avec le carbone. Toutes ces réactions sont exothermiques, mais la chaleur dégagée est ici moindre qu'avec le chlore, ce qui explique pourquoi la combinaison est toujours moins énergique avec le brome, toutes choses égales d'ailleurs.

Comme pour les composés chlorés, les points d'ébullition et de fusion, ainsi que les densités, sont augmentés par suite de la substitution du brome à l'hydrogène dans les molécules d'hydrocarbures. Voici quelques exemples à l'appui de ces propositions :

		Ébullition.	Densité.
Bromure d'éthylène.	$C^4H^4Br^2$	131°,5	2,163
— — bromé. . .	$C^4H^3Br^3$	186°,5	2,620.
Bromure de propylène	$C^6H^6Br^2$	141°,6	1,946 (17°)
— — bromé. . .	$C^6H^5Br^3$	195°	2,292 (23°)
Tribromure d'allyle.	$C^6H^5Br^3$	217-218°	2,436.

Par contre, la perte des éléments de l'acide bromhydrique abaisse toujours le point d'ébullition dans une forte proportion :

	Ébullition.		Ébullition.
$C^4H^4Br^2$.	131°,5 . .	C^4H^3Br.	23-24°
$C^4H^3Br^3$.	186°,3 . .	$C^4H^2Br^2$.	91°
$C^4H^2Br^4$ liquide	qui se décomposent	C^4HBr^3.	162-163°
C^4HBr^5, C^4Br^6 solides	à la distillation.	C^4Br^4, fusible à	50°

Enfin, les composés isomères, qui répondent à la même formule, présentent parfois des différences considérables dans leurs propriétés physiques, notamment au point de vue de la densité, du point d'ébullition de l'état solide ou liquide, etc. C'est ainsi que le perbromure d'acétylène est liquide, tandis que l'hydrure d'éthylène tétrabromé est solide et cristallisé; que les six tribromotoluènes isomériques fondent depuis 44° jusqu'à 112°; que le bromure de propylène bromé bout vers 195°, tandis que son isomère, le tribromure d'allyle, ne bout qu'à 217-218°, etc.

III. *Dérivés iodés.*

L'iode exerce sur les carbures d'hydrogène une action beaucoup moins énergique que le brome et le chlore. Tantôt il est inactif ou ne se combine au carbure que sous l'influence des rayons solaires; tantôt il produit une réaction brusque, comme on l'observe avec l'essence de térébenthine. Il peut même charbonner parfois le carbure, surtout sous l'influence de la chaleur, avec production d'acide iodhydrique.

Règle générale, les composés iodés sont analogues par leurs formules et par leurs réactions avec les composés bromés et chlorés; on peut même obtenir des composés qui renferment à la fois plusieurs haloïdes dans leurs molécules : dérivés chloroiodés, bromoiodés, chlorobromoiodés.

Ils sont ordinairement peu stables; par là même, ils se dédoublent facilement et se prêtent à des réactions variées. C'est ainsi que les éthers iodhydriques se transforment aisément, les uns en alcalis organiques, les autres en radicaux métalliques; d'autres enfin, en carbures d'hydrogène de synthèse. Ils servent parfois d'intermédiaires pour obtenir d'autres dérivés, des composés bromés, par exemple.

Leur instabilité indique qu'il ne faut les soumettre qu'avec précaution à l'action de la chaleur, car à une température ordinairement peu élevée, ils se détruisent plus ou moins complètement avec formation d'iode libre, d'acide iodhydrique, de matières charbonneuses, etc.

Le formène et les carbures forméniques ne se combinent avec l'iode que par voie indirecte. Le formène, par exemple, donne naissance à des dérivés iodo-substitués qui correspondent terme pour terme à la série chlorée :

		Ébullition.	Densité
Formène monoiodé. . . .	C^2H^3I liquide	44°	2,20 (Zéro).
— biiodé.	$C^2H^2I^2$ —	162°	3,34
— triiodé.	C^2HI^3 solide	»	
— tétraiodé. . . .	C^2I^4 —	»	4,32

On peut faire sur ces corps, quant aux propriétés physiques, des remarques analogues à celles qui ont été développées précédemment.

Les carbures éthyléniques peuvent s'unir à l'iode pour former des produits d'addition. Tel est le cas de l'éthylène et du propylène ; mais cette combinaison exige le concours de la lumière ou de la chaleur.

Avec l'éthylène, on obtient un beau corps cristallisé, peu stable, l'iodure d'éthylène,

$$C^4H^4 + I^2 = C^4H^4I.$$

Ce corps s'altère rapidement sous l'influence des rayons solaires, circonstance qui fait soupçonner ici l'existence d'un équilibre entre la combinaison du carbure et la décomposition de son dérivé iodé. Ceci ne surprendra pas si l'on observe que l'acide iodhydrique gazeux se forme avec absorption de chaleur, contrairement à ce qui a lieu avec les hydracides du chlore et du brome :

$$I + H = HI \text{ absorbe } 0^{cal}8.$$

Rien d'étonnant dès lors à ce que l'acide iodhydrique lui-même puisse être décomposé en ses éléments par la lumière (Lemoine).

Chose curieuse, l'iodure d'éthylène, soumis à l'action du chlorure d'iode, ne donne pas de tétraiodure, mais un chloroiodure d'éthylène (Maxwell Simpson) :

$$C^4H^4I^2 + ClI = C^4H^4ICl + 2I.$$

Ce réactif, en réagissant sur l'éthylène libre, donne le même composé :

$$C^4H^4 + ClI = C^4H^4ClI.$$

Même réaction avec le propylène.

Seulement, le chloroiodure de propylène est si peu stable qu'on ne peut guère le distiller que dans le vide.

En remplaçant le chlorure d'iode par le bromure d'iode, on obtient des composés analogues : l'éthylène, le propylène, le bromure de vinyle donnent respectivement des bromoiodures d'éthylène et de propylène, de l'iododibromure de vinyle :

$$C^4H^4BrI, \quad C^6H^6BrI, \quad C^4H^3Br^2I.$$

Parfois un composé chloré échange son chlore contre de l'iode. Tel est le cas du tétrachlorure de carbone qui fait la double décomposition avec l'iodure d'aluminium, d'où résultent du formène tétrabromé et du chlorure d'aluminium (Gustawson).

Les carbures acétyléniques se comportent à peu près comme les carbures éthyléniques.

L'iode se combine lentement à 100° avec l'acétylène pour former un bel iodure cristallisé, assez stable,

$$C^4H^2 + I^2 = C^4H^2I^2.$$

Une solution éthérée d'iode sur l'acétylure d'argent forme un deuxième dérivé d'addition, $C^4H^2I^4$, corps qui cristallise en aiguilles jaunes peu stables.

D'après Liebermann, en ajoutant une solution d'iode dans l'iodure de potassium avec de l'argentallylène, on obtient de l'allylène iodé :

$$C^6H^3Ag + I^2 = AgI + C^6H^3I,$$

liquide oléagineux capable de se combiner avec l'iode pour former un composé cristallisé,

$$C^6H^3I + I^2 = C^6H^3I^3,$$

que l'on obtient directement en agitant l'argentallylène avec une solution éthérée d'iode.

Tous ces corps s'altèrent rapidement à la lumière.

Au contact de l'iode, les carbures camphéniques sont souvent attaqués avec violence. Avec le térébenthène, par exemple, l'attaque est immédiate : il y a formation de carbures benzéniques, de polymères, d'iodures forméniques et surtout d'hydrure de terpilène (G. Bouchardat).

Sous l'influence de l'iode et à chaud, les carbures benzéniques ne donnent pas de réactions nettes.

La benzine est à peine attaquée à 250°. Le toluène tend à se carboniser pour engendrer des produits de condensation, avec perte d'hydrogène, notamment le benzyltoluène. Quant à la naphtaline, elle se détruit avec production d'acide iodhydrique et d'une substance noire iodée, mal définie (Schützenberger).

Certains composés oxygénés, traités par l'acide iodhydrique ou par un composé susceptible de fournir cet hydracide à l'état naissant, peuvent perdre tout leur oxygène et se transformer en carbure iodé.

C'est ainsi que l'iodure de méthyle (formène monoiodé) s'obtient en traitant une solution d'iode d'alcool méthylique et de phosphore rouge.

L'iodure de phosphore, PhI^2, exerce sur la glycérine une action réductive énergique, d'où résulte du propylène iodé ou éther allyliodhydrique, lequel se change en propylène sous la double influence du mercure et de l'acide chlorhydrique fumant.

On peut parfois transformer un composé iodé dans un autre au moyen de l'éthylate de potassium ; Boutlerow, par exemple, a obtenu le diiodure de méthylène en traitant par ce réactif l'iodoforme.

Quant au formène triiodé ou iodoforme, il prend naissance dans beaucoup de circonstances, notamment lorsque l'on fait réagir un alcali ou un carbonate alcalin en présence de l'iode sur une foule de composés organiques, comme l'alcool ordinaire et les éthers, les gommes, l'albumine, etc.

Le cyanogène, par quelques-unes de ses propriétés, vient se placer à côté du chlore, du brome et de l'iode. On peut l'unir, par voie indirecte, à quelques car-

bures d'hydrogène et ces combinaisons ont été utilisées dans la synthèse, car par sa composition il permet de fixer du carbone sur les molécules organiques.

Traite-t-on le bromure d'éthylène par le cyanure de potassium, une double décomposition a lieu avec formation de dicyanure d'éthylène ou éther dicyanhydrique du glycol (Maxwell Simpson) :

$$C^4H^4Br^2 + 2CyK - 2BrK = C^4H^4Cy^2 = C^8H^4Az^2.$$

En fixant sur ce corps quatre molécules d'eau, au moyen de la potasse, on élimine tout l'azote à l'état d'ammoniaque et on obtient l'acide succinique :

$$C^8H^4Az^2 + 4H^2O^2 = 2AzH^3 + C^8H^6O^8.$$

D'après Friedel et Crafts, le cyanogène, en réagissant sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium, donne du benzonitryle.

CHAPITRE VIII

ACTION DE L'OXYGÈNE ET DU SOUFRE SUR LES CARBURES D'HYDROGÈNE

I. *Action de l'oxygène.*

L'action de l'oxygène sur les carbures d'hydrogène a été étudiée avec l'air, l'oxygène libre, l'ozone, l'oxygène à l'état naissant obtenu à l'aide de l'acide chromique, du permanganate de potassium, de l'acide azotique, etc.

L'oxygène libre n'agit pas sur les carbures forméniques, si ce n'est à une haute température et avec destruction plus ou moins profonde de la molécule.

Cette résistance se manifeste également vis-à-vis de l'oxygène naissant, par exemple, au moyen de celui qui peut être cédé par le permanganate de potassium. Toutefois, sous l'influence de la chaleur, ce dernier réactif, avec l'hydrure d'hexylène extrait des pétroles, finit par être attaqué : il se décolore lentement, et, après un contact très prolongé, on obtient une petite quantité d'acides volatils appartenant à la série $C^{2n}H^{2n}O^4$ (Berthelot).

Marquenne a constaté que le formène pur n'est pas influencé par l'ozone. Cependant, lorsque l'on dirige dans un tube à effluve un mélange d'oxygène et de formène, il se produit à la fois de l'aldéhyde formique et de l'acide formique :

$$C^2H^4 + 2\,O^2 = H^2O^2 + C^2H^2O^2$$
$$C^2H^4 + 3\,O^2 = H^2O^2 + C^2H^2O^4.$$

Dans les mêmes conditions, le gaz d'éclairage, purifié par l'acide sulfurique et la potasse, détermine la formation d'abondantes vapeurs blanches qui se condensent en partie dans le tube même où se fait la rencontre des deux gaz. On obtient encore ici de l'aldéhyde formique et de l'acide formique; en outre, dans le liquide alcalin qui sert à retenir l'acide formique, il se condense un corps qui réduit la liqueur cupropotassique et qui paraît être un polymère de l'aldéhyde formique ou le méthylénithane, $C^{14}H^{14}O^{12}$. Enfin, après plusieurs heures d'expériences, il finit par se former dans les tubes un produit, plus dense que l'eau, qui détermine souvent une violente explosion et que l'on peut par conséquent rapprocher de l'*ozobenzine* de Houzeau.

L'auteur pense que ce corps explosible pourrait bien être un composé azoté dérivé de l'acide pernitrique, lequel accompagne ordinairement l'ozone et entre facilement en réaction avec les hydrocarbures.

Quoi qu'il en soit, ces expériences sont d'accord avec celles de MM. P. et A. Thénard, touchant l'action de l'effluve sur un mélange d'acide carbonique et de gaz des marais : les produits formiques que l'on obtient par ce moyen dérivent de l'hydrocarbure, ainsi que la matière sucrée, qui n'est autre chose que le méthylénithane.

La paraffine est un produit que l'on sépare par distillation des pétroles au-dessus de 300° : elle est en belles masses cristallines à point de fusion variable, ce qui indique un mélange de divers hydrocarbures. Quelques chimistes admettent que le produit principal est constitué par un carbure forménique ayant pour formule $C^{48}H^{50}$.

Soumise à l'action de l'acide nitrique fumant, elle s'oxyde avec formation d'un corps particulier, l'*acide paraffinique*, auquel Champion a attribué la formule $C^{26}H^{26}AzO^{10}$.

D'après G. Pouchet, lorsque l'attaque ne dépasse pas 110°, alors que la masse a pris une consistance butyreuse, la paraffine donne deux séries de produits :

1° Des composés solubles appartenant à la série des acides gras. L'acide caproïque y domine, puis viennent les acides butyrique, valérianique, œnanthylique, caprylique, sébacique ; enfin, dans la partie incristallisable, on rencontre des corps nitrés qui dérivent des acides précédents.

2° Un produit insoluble dans l'eau, spécial, que l'auteur appelle acide paraffinique, corps non azoté appartenant à la série grasse.

G. Pouchet n'a pas constaté parmi les produits d'oxydation l'acide cérotique, signalé par Gill et Meusel. Il donne à son acide paraffinique la formule

$$C^{48}H^{48}O^{4},$$

et il admet qu'il dérive de la paraffine, caractérisée comme un principe défini, d'après l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{48}H^{50}}_{\text{Paraffine.}} + 3O^{2} = H^{2}O^{2} + \underbrace{C^{48}H^{48}O^{4}}_{\text{Acide paraffinique.}}$$

Attaquée par un mélange d'acide nitrique fumant et d'acide sulfurique, la paraffine fournit des eaux-mères qui se charbonnent pendant l'évaporation, en laissant dégager un mélange d'acide sulfureux, de vapeurs d'acides gras, ainsi que de leurs produits de décomposition ; on ne peut guère isoler de la masse que de l'acide subérique et de l'acide paraffinique.

Les carbures éthyléniques fournissent des résultats intéressants à l'oxydation.

L'oxygène libre n'agit pas sur l'éthylène, si ce n'est à une température élevée.

Un mélange d'éthylène en excès et d'oxygène, chauffé dans un tube vers 400° sur une grille à analyse, donne des proportions notables d'oxyde de méthylène, tandis qu'un mélange de ce carbure et d'acide carbonique, dans les mêmes conditions, engendre de l'aldéhyde ordinaire (Schützenberger).

Vers le rouge, l'oxygène libre en excès le change en eau et en acide carbonique :

$$C^{4}H^{4} + O^{12} = 2C^{2}O^{4} + 2H^{2}O^{2}.$$

En présence, au contraire, d'un excès d'éthylène, on peut obtenir de l'oxyde de carbone, du charbon, de l'acétylène, etc., suivant les proportions relatives de gaz réagissants.

L'ozone concentré, renfermant 60^{mmg} par litre, détermine une explosion en arrivant au contact de l'éthylène : une seule bulle suffit pour amener ce résultat. Il est évident que cette action violente doit être rapportée au caractère incomplet du carbure, car l'hydrure d'éthylène n'est pas attaqué par l'oxygène ozoné.

On obtient des réactions plus régulières que les précédentes, des corps plus voisins de l'éthylène, par l'emploi de l'oxygène naissant obtenu à l'aide de l'acide chromique ou d'un permanganate alcalin, par exemple.

L'acide chromique pur, dissous dans une petite quantité d'eau, est à peu près sans action au-dessous de 100°. A 120°, il y a formation d'aldéhyde :

$$C^4H^4 + O^2 = C^4H^4O^2.$$

Le permanganate neutre ou alcalin est un réactif plus énergique, car il détermine des oxydations plus profondes : il y a production des acides formique et carbonique (Truchot), et il se développe simultanément de grandes quantités d'acide oxalique (Berthelot) :

$$C^4H^4 + O^{10} = C^4H^2O^8 + H^2O^2.$$

C'est cet acide qui, en se dédoublant partiellement au moment où il prend naissance, engendre l'acide formique et l'acide carbonique :

$$C^4H^2O^8 = C^2O^4 + C^2H^2O^4.$$

En somme, l'acide bibasique dérive de l'éthylène par perte d'hydrogène et par gain d'oxygène s'effectuant simultanément, réaction très commune en chimie organique.

Enfin, on peut oxyder l'éthylène par voie indirecte en fixant d'abord sur ce corps les éléments de l'eau, ce qui fournit l'alcool éthylique, puis en oxydant régulièrement ce dernier composé, ce qui donne lieu à la série suivante :

Éthylène	C^4H^4
Aldéhyde.	$C^4H^4O^2$
Acide acétique	$C^4H^4O^4$
Acide glycollique.	$C^4H^4O^6$
Acide oxalique.	$C^4H^2O^8$.

Le propylène s'oxyde encore plus aisément que l'éthylène sous l'influence de l'oxygène naissant.

Avec l'acide chromique, par une action brusque, on obtient simultanément deux corps isomères, l'acétone et l'aldéhyde propionique :

$$C^6H^6 + O^2 = C^6H^6O^2,$$

puis les produits ultérieurs de leur oxydation : eau, acides acétique, formique et carbonique.

Lorsque l'action est plus modérée, on observe la formation de l'acide propionique :

$$C^6H^6 + O^4 = C^6H^6O^4.$$

Le propylène se comporte comme l'éthylène sous l'influence du permanganate de potassium, c'est-à-dire donne de l'acide malonique en vertu d'une réaction analogue :

$$C^6H^6 + O^{10} = C^6H^4O^8 + H^2O^2.$$

Il se forme, en outre, un peu d'acide carbonique et d'acide acétique, par suite du dédoublement d'une partie de l'acide bibasique naissant.

Le même réactif transforme l'amylène en acides gras volatils à 4 équivalents d'oxygène et en acides fixes à 8 équivalents d'oxygène, à partir de l'acide oxalique ;

Acide pyrotartrique.	$C^{10}H^8O^8$
— succinique.	$C^8H^6O^8$
— malonique.	$C^6H^4O^8$
— oxalique.	$C^4H^2O^8$.

D'après Hecht, lorsque l'on chauffe au bain-marie l'hexylène, dérivé de la mannite, avec du bichromate de potasse et de l'acide sulfurique étendu de 3 parties d'eau, en ayant soin de se servir d'un réfrigérant ascendant, il se dégage de l'acide carbonique, et le liquide, distillé avec de la vapeur d'eau, fournit un produit condensé dans lequel on peut caractériser la présence de l'acide butyrique normal et de l'acide acétique :

$$C^{12}H^{12} + 4O^2 = C^4H^4O^4 + C^8H^8O^4.$$

L'acide sulfurique étendu ne réagissant pas sur ce carbure, il n'y a pas lieu de s'arrêter ici à cette supposition qu'il y ait d'abord formation d'alcool hexylique, dont l'oxydation ultérieure fournirait les acides gras.

En résumé, en laissant de côté les réactions secondaires qui résultent d'une oxydation plus profonde, on peut dire avec M. Berthelot que « l'oxydation des carbures éthyléniques engendre, en général, un premier acide bibasique à 8 équivalents d'oxygène, produit normal renfermant la même quantité de carbone et formé suivant la même relation qui existe entre l'éthylène et l'acide oxalique :

$$C^{2n}H^{2n-2}(H^2)(—) + O^{10} = C^{2n}H^{n-2}(O)^4(O)^4 + H^2O^2,$$

formation qui est, d'ailleurs, une conséquence de l'oxydation des carbures acétyléniques, dont les carbures éthyléniques dérivent par hydrogénation : l'excès d'hydrogène qui distingue ces derniers étant éliminé au moment même où l'oxygène se fixe sur le carbure pour compléter la molécule [1]. »

Les carbures acétyléniques donnent des résultats très nets à l'oxydation.

Comme l'éthylène, l'acétylène n'est pas attaqué à froid par l'oxygène libre ; au rouge, il y a formation d'eau et d'acide carbonique :

$$C^4H^2 + 5O^2 = H^2O^2 + 2C^2O^4.$$

En présence d'une quantité d'oxygène insuffisante, il se produit un dépôt de charbon ; sous l'influence d'une solution alcaline, la combinaison se fait lentement ; après plusieurs mois de contact, on constate la production de l'acide acétique, lequel est à l'état d'acétate alcalin :

$$C^4H^2 + O^2 + KHO^2 = C^4H^3KO^4.$$

Comme on devait s'y attendre, l'oxydation est rapide avec l'oxygène naissant obtenu au moyen de l'acide chromique ou du permanganate de potassium.

Avec l'acide chromique, l'attaque commence à froid ; elle est violente, immédiate,

1. *Annales de physique et de chimie*, t. XV, p. 351 ; 1868.

dégage beaucoup de chaleur, si la solution est concentrée. Il ne se forme guère que de l'acide carbonique et de l'acide formique dans ces conditions :

$$C^4H^2 + 4O^2 = C^2H^2O^4 + C^2O^4.$$

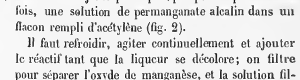
En ménageant la réaction, on obtient de l'acide acétique :

$$C^4H^2 + O^2 + H^2O^2 = C^4H^4O^4.$$

L'acide oxalique ne diffère de l'acétylène que par 8 équivalents d'oxygène :

$$C^4H^2 + O^8 = C^4H^2O^8.$$

Pour opérer cette fixation, M. Berthelot ajoute peu à peu, par petites parties à la fois, une solution de permanganate alcalin dans un flacon rempli d'acétylène (fig. 2).



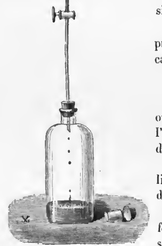


Fig. 2.

Il faut refroidir, agiter continuellement et ajouter le réactif tant que la liqueur se décolore; on filtre pour séparer l'oxyde de manganèse, et la solution filtrée renferme une grande quantité d'oxalate de potassium.

En même temps, comme produits secondaires, prennent naissance de l'acide formique et de l'acide carbonique :

$$C^4H^2O^8 = C^2O^4 + C^2H^2O^4.$$

Cette dernière réaction a surtout lieu lorsque l'on opère dans un milieu acide, ce qui s'explique, puisque l'acide oxalique est complètement oxydé dans ces conditions (Hempel).

La même chose arrive ordinairement avec une liqueur neutre, parce que le permanganate tend à devenir acide par le fait même de l'oxydation.

En somme, tous les corps qui précèdent, acides formique, acétique, oxalique, peuvent être formés par synthèse directe, puisque l'acétylène lui-même résulte de la combinaison directe du carbone avec l'hydrogène sous l'influence de l'arc électrique.

Remarquons aussi que la transformation de l'acétylène en acides acétique et oxalique est du même ordre que sa transformation en éthylène et en hydrure d'éthylène :

Acétylène.	$C^4H^2(—)(—)$
Éthylène.	$C^4H^2(H^2)(—)$
Acide acétique.	$C^4H^2(H^2)(O^4)$
— oxalique.	$C^4H^2(O^4)(O^4)$.

Au moyen de ce système de formules rationnelles, on peut donc mettre en évidence ce fait d'expérience : l'acétylène est un radical à l'égard de tous les composés à quatre équivalents de carbone. Ce radical donne l'exemple d'un hydrocarbure

capable de s'unir directement, sans élimination d'hydrogène, avec l'oxygène pour former un acide bibasique.

L'oxydation de l'acétylène peut avoir lieu d'une manière indirecte, au moyen d'un dérivé chloré par exemple. Que l'on chauffe le protochlorure d'acétylène en vase clos, vers 100°, avec une solution alcoolique de potasse, il se forme de l'acide acétique en abondance (Berthelot) :

$$C^4H^2Cl^2 + 2H^2O^2 = 2HCl + C^4H^4O^4.$$

Le perchlorure d'acétylène donnera de l'acide glycollique :

$$C^4H^2Cl^4 + 5KHO^2 = C^4H^3KO^6 = 4KCl + 2H^2O^2;$$

c'est-à-dire,

$$C^4H^2Cl^4 + 3H^2O^2 - 4HCl = C^4H^4O^6.$$

Ces résultats sont analogues à ceux que l'on obtient avec le sesquichlorure, sous l'influence du même réactif (Geuther, Berthelot) :

C^4Cl^6	se transforme	en.	$C^4O^6H^2O^2 = C^4H^2O^8$
$C^4H^2Cl^4$	«	«	$C^4H^2O^4H^2O^2 = C^4H^4O^6$
$C^4H^2Cl^2$	«	«	$C^4H^2O^2H^2O^2 = C^4H^4O^4.$

Les fixations d'oxygène sur l'acétylène paraissent s'appliquer aux autres carbures acétyléniques.

En effet, son homologue supérieur, l'allylène, engendre directement de l'acide malonique sous l'influence du permanganate :

$$C^6H^4 + O^8 = C^6H^4O^8.$$

Comme produit secondaire, on observe l'acide carbonique et l'acide acétique, c'est-à-dire les produits de dédoublement de l'acide malonique lui-même :

$$C^6H^4O^8 = C^2O^4 + C^4H^4O^4.$$

Toutefois, ces réactions ne sont bien nettes que si l'on opère avec une liqueur très alcaline ; encore l'attaque dans ce cas est-elle assez énergique pour déterminer la formation d'acide formique, pour peu que l'on ne cherche pas à modérer la réaction.

L'oxydation des carbures aromatiques a été l'objet d'un grand nombre de travaux.

D'après Fudakowski[1], la benzine pure ou ordinaire, par une agitation prolongée à l'air, absorbe lentement l'oxygène, à la manière de l'essence de térébenthine ; elle manifeste les réactions de l'ozone, après quelques jours d'exposition aux rayons solaires : le liquide décompose l'iodure de potassium, décolore l'indigo, bleuit la teinture de gaïac, etc. Il finit par devenir fortement acide et réduit le nitrate d'argent, ce qui semble indiquer la présence de l'acide formique.

En remplaçant l'air par l'ozone, Houzeau et Renard ont vu la benzine pure s'acidifier rapidement et se transformer en un corps solide que les auteurs ont proposé de nommer *azobenzine*. Ce corps est éminemment explosif : il détone violemment sous l'influence du choc ou de la chaleur. Il est d'ailleurs peu stable et

1. *Deutsch chemische Gesellschaft*, t. VI, p. 106 ; 1872.

se décompose aisément en un liquide sirupeux, riche en acide acétique; il donne par l'eau, outre les acides acétique et formique, un corps neutre doué d'une odeur agréable.

Cette étude a été reprise par Leeds, qui a successivement examiné sur la benzine l'action de l'ozone, de l'oxygène naissant et de l'eau oxygénée.

D'après cet auteur, l'ozone détermine la formation d'acide carbonique, d'acide formique, d'acide acétique et d'acide oxalique; il se produit simultanément un corps noir, sans phénol ni azobenzol.

L'oxygène naissant, produit par l'action du phosphore au contact de l'air et de l'eau, oxyde la benzine au soleil pour donner naissance à du phénol et à de l'acide oxalique.

Comme Hoppe-Seyler l'avait du reste remarqué, le palladium hydrogéné, au contact de l'eau, de l'air et de la benzine, fournit également du phénol. On peut penser que cette oxydation est due à l'eau oxygénée :

$$C^{12}H^6 + H^2O^4 = C^{12}H^6O^2 + H^2O^2.$$

Ce qui tendrait à le prouver, c'est que la benzine, en présence de l'eau oxygénée légèrement acide, engendre à la fois du phénol et de l'acide oxalique, après un contact suffisamment prolongé.

Mais si l'on veut faire facilement la synthèse du phénol en partant de la benzine, sans recourir à l'eau oxygénée ou au procédé indirect de Kekulé, Wurtz et Dusart, lequel consiste à attaquer le carbure par l'acide sulfurique et à fondre l'acide sulfo-conjugué avec la potasse caustique, on peut utiliser le procédé de Friedel et Crafts : oxyder directement la benzine par l'intermédiaire du chlorure d'aluminium. A cet effet, on dissout ce dernier dans la benzine et on fait passer un courant d'oxygène, en maintenant le liquide à une température voisine de son point d'ébullition.

Les auteurs ont émis l'opinion qu'il se forme une combinaison organo-métallique transitoire,

$$C^{12}H^5(Al^2Cl^5),$$

susceptible de fixer directement l'oxygène, à la manière du zinc-éthyle, laquelle est décomposée par l'eau avec production du phénol :

$$C^{12}H^5(Al^2Cl^5)O^2 + H^2O^2 = C^{12}H^6O^2 + Al^2Cl^5HO^2.$$

L'oxygène naissant, fourni par le permanganate de potassium, rend rapidement la benzine acide ; il y a formation d'eau et d'acide carbonique; en présence d'un alcali, c'est surtout l'acide oxalique qui prend naissance :

$$C^{12}H^6 + 12\,O^2 = 3C^4H^2O^8.$$

En même temps, il se dégage de l'acide carbonique et quelques traces d'acide gras que M. Berthelot identifie avec l'acide propylique. La formation de l'acide oxalique, produit principal, répond à un dédoublement qui est en rapport avec la nature de la molécule du carbure lui-même :

$$3C^4H^2 = C^{12}H^6.$$

Quant à l'acide propionique, il paraît résulter d'une oxydation moins profonde :

$$C^{12}H^6 + 8O^2 = C^6H^6O^4 + 3C^2O^4.$$

Chose remarquable, l'acide carbonique qui résulte de ces oxydations peut s'unir à l'état naissant avec la benzine de façon à former de l'acide benzoïque, et même de l'acide phtalique (Carius) :

$$C^{12}H^6 + C^2O^4 = C^{14}H^6O^4,$$
$$C^{12}H^6 + 2C^2O^4 = C^{16}H^6O^8.$$

C'est ce qui arrive quand on cherche à produire l'oxydation avec un mélange d'acide sulfurique et de bioxyde de manganèse.

Par voie indirecte, on peut transformer la benzine en dérivés oxygénés renfermant autant de carbone dans leurs molécules :

Phénol.	$C^{12}H^6O^2$
Oxyphénol et isomères	$C^{12}H^6O^4$
Pyrogallol et isomères	$C^{12}H^6O^6$.

Le toluène donne lieu à des réactions encore plus variées. Sainte-Claire Deville et Hofmann ont signalé l'acide benzoïque comme produit d'oxydation de ce carbure :

$$C^{14}H^8 + 3O^2 = H^2O^2 + C^{14}H^6O^4.$$

En outre, par l'intermédiaire de l'acide azotique étendu, Fittig a préparé un 4e isomère du groupe des acides à 6 équivalents d'oxygène, l'acide *oxytolique*, $C^{14}H^6O^6$. A cet effet, on chauffe dans un ballon, mis en communication avec un réfrigérant ascendant, du toluène avec de l'acide nitrique étendu de 2 p. d'eau ; on continue l'ébullition tant qu'il se dégage des vapeurs rutilantes. Ce résultat atteint, on obtient alors :

1° Un acide monobasique, isomère avec les acides salicylique et oxybenzoïque, l'acide oxytolique ;

2° De l'acide benzoïque, identique avec celui que l'on retire du benjoin.

Les équations suivantes rendent compte des deux phases de l'oxydation :

$$C^{14}H^8 + 3O^2 - H^2O^2 = C^{14}H^6O^4,$$
$$C^{14}H^8 + 4O^2 - H^2O^2 = C^{14}H^6O^6.$$

L'attaque du toluène a lieu à froid par le permanganate de potassium ; ou encore à l'ébullition par le bichromate de potassium et l'acide sulfurique étendu de une partie et demie d'eau, l'acide et le sel étant pris dans des proportions convenables pour constituer de l'alun de chrome.

Cette réaction est comparable à celle qui change les carbures forméniques en acides gras, l'hydrogène étant remplacé par un égal volume d'oxygène :

$$\underbrace{C^{14}H^6(H^2)}_{4\ vol.} + \underbrace{(O^4)}_{4\ vol.} = \underbrace{H^2}_{4\ vol.} + \underbrace{C^{14}H^6(O^4)}_{4\ vol.}$$

Toutefois, l'action est lente et elle exige une agitation prolongée à la température ordinaire. Il ne se produit, d'ailleurs, ni acide bibasique à 8 équivalents d'oxygène,

ni homologue inférieur, $C^{12}H^{4}O^{4}$, comme on l'observe avec les carbures éthyléniques et acétyléniques.

Vis-à-vis du réactif de Friedel et Crafts, le toluène se comporte comme la benzine : il fixe directement de l'oxygène à chaud et se transforme en *crésylol*, liquide bouillant vers 200° :

$$C^{14}H^{8} + O^{2} = C^{14}H^{8}O^{2}.$$

Enfin, par une oxydation plus profonde, il se transforme en benzine, le groupe forménique étant complètement oxydé. C'est ce qui a lieu à 250° sous l'influence de l'oxyde rouge de mercure (de Lalande) :

$$C^{12}H^{4}(C^{2}H^{4}) + 6HgO = C^{12}H^{6} + C^{2}O^{4} + H^{2}O^{2} + 3Hg^{2}.$$

Rappelons enfin que, par oxydation indirecte, on peut obtenir avec le toluène les dérivés oxygénés suivants qui renferment tous 14 équivalents de carbone :

Alcool benzylique et phénols crésyliques.	$C^{14}H^{8}O^{2}$
Aldéhyde benzoïque	$C^{14}H^{6}O^{2}$
Acide benzoïque	$C^{14}H^{6}O^{4}$
— salicylique et isomères.	$C^{14}H^{6}O^{6}$
— dioxybenzoïque	$C^{14}H^{6}O^{8}$
— gallique.	$C^{14}H^{6}O^{10}$

Le xylène ou diméthylbenzine, traité par l'acide nitrique étendu, après plusieurs heures d'ébullition, a donné de l'acide toluique et un dérivé nitré (Beilstein et Yssel de Schepper) ; on sait que Wood a obtenu cet acide par l'oxydation du cumène ; mais l'emploi du xylène est plus avantageux.

Oxydé par l'acide chromique, le xylène se transforme en acide téréphtalique, corps remarquable par sa grande insolubilité dans la plupart des menstrues ; mais le premier degré d'oxydation est l'acide toluique ; en effet, ce dernier corps, chauffé avec 4 p. de bichromate de potassium et 5 p. d'acide sulfurique étendu du double de son poids d'eau, se transforme en acide téréphtalique. On a donc :

$$\underbrace{C^{16}H^{10}}_{\text{Xylène}} + O^{4} = \underbrace{C^{16}H^{8}O^{4}}_{\text{Ac. toluique}} + H^{2}O^{2}$$

$$\underbrace{C^{16}H^{8}O^{4}}_{\text{Ac. toluique}} + O^{4} = \underbrace{C^{16}H^{6}O^{8}}_{\text{Ac. térephtalique}} + H^{2}O^{2};$$

dernière réaction analogue à celle qui a été signalée autrefois par Dessaignes : transformation directe de l'acide butyrique en acide succinique :

$$C^{8}H^{8}O^{4} + O^{4} = C^{8}H^{6}O^{8} + H^{2}O^{2}.$$

En résumé, dans le xylène, 2,4 équivalents d'hydrogène peuvent être remplacés par des quantités équivalentes d'oxygène :

Xylène	$C^{16}H^{10} = C^{16}H^{6}(H^{2})(H^{2})$,
Acide toluique	$C^{16}H^{8}O^{4} = C^{16}H^{6}(H^{2})(O^{4})$,
— téréphtalique	$C^{16}H^{6}O^{8} = C^{16}H^{6}(O^{4})(O^{4})$.

Le cumène, sous l'influence des agents d'oxydation, se comporte comme le xylène : il donne d'abord de l'acide xylénique, $C^{18}H^{10}O^{4}$; puis de l'acide insolinique :

$$C^{18}H^{8}O^{8} \text{ (Hirzel et Beilstein).}$$

Les recherches de Fittig sur l'éthylbenzine, isomère avec le xylène, ont montré qu'il se forme ici de l'acide benzoïque, comme avec le toluène.

En soumettant cet hydrocarbure à une oxydation ménagée, par exemple en le dissolvant dans l'acide acétique cristallisable et en ajoutant au mélange une quantité d'acide chromique insuffisante pour avoir une oxydation complète, Friedel et Balsohn ont vu l'oxydation commencer à froid, de telle sorte qu'il est nécessaire de refroidir pour modérer l'action. Indépendamment de l'acide benzoïque qui se forme toujours en abondance, on peut isoler à la distillation, vers 200°, une petite quantité de liquide qui possède toutes les propriétés du méthylbenzoyle :

$$C^{16}H^{10} + 2O^{2} = C^{16}H^{8}O^{2} + H^{2}O^{2}.$$

Le diphénylméthane, soumis à une oxydation ménagée, donne lieu à une réaction analogue, car il se transforme en benzone (benzophénone) :

$$C^{26}H^{12} + 2O^{2} = C^{26}H^{10}O^{2} + H^{2}O^{2}.$$

On peut donc admettre que, dans l'oxydation des carbures aromatiques, il y a tout d'abord formation d'une acétone, puis d'acides aromatiques par une oxydation plus profonde, l'oxygène se substituant ensuite à l'hydrogène à volumes égaux dans la molécule hydrocarbonée :

Xylène	$C^{16}H^{10} = C^{16}H^{6}(H^{2})(H^{2})$,
Acide toluique	$C^{16}H^{8}O^{4} = C^{16}H^{6}(H^{2})(O^{4})$,
— téréphtalique	$C^{16}H^{6}O^{8} = C^{16}H^{6}(O^{4})(O^{4})$.

Le métaxylène du goudron de houille donne semblablement de l'acide isotoluique, puis de l'acide isophtalique (Ahrens) ; le paraxylène fournit de l'acide paratoluique, etc.

Le mésitylène, isomère du cumolène, préparé par le procédé de Kane, c'est-à-dire en traitant l'acétone par la moitié de son poids d'acide sulfurique concentré, ne donne pas de réaction nette avec une dissolution étendue et bouillante d'acide chromique : il se forme de l'acide acétique et une petite quantité d'un acide cristallisable dont le sel de barynm est peu soluble dans l'eau (Fittig).

On obtient des résultats plus satisfaisants à l'aide de l'acide nitrique étendu de deux parties d'eau ; après une ébullition d'une vingtaine d'heures dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, on peut isoler un acide blanc, volatil, peu soluble dans l'eau, l'acide *mésitylénique* (Fittig), l'oxydation est du même ordre que celle du toluène :

$$\underbrace{C^{14}H^{8}}_{\text{Toluène}} + 3O^{2} = C^{14}H^{6}O^{4} + H^{2}O^{2}.$$

$$\underbrace{C^{12}H^{12}}_{\text{Mésitylène}} + 3O^{2} = \underbrace{C^{18}H^{10}O^{4}}_{\text{Ac. mésitylénique}} + H^{2}O^{2}.$$

Par une oxydation plus profonde, obtenue à l'aide d'un mélange de bichromate

de potassium et d'acide sulfurique, on a finalement un acide *trimésique* qui est un dérivé oxydé du précédent :

$$C^{18}H^{10}O^4 + 6O^2 = C^{18}H^6O^{12} + 2H^2O^2.$$

Revenant sur le même sujet, Fittig et Furtenbach ont obtenu, par une étude plus attentive, un troisième acide intermédiaire entre les deux précédents, lequel n'est autre chose que l'acide que Finckh a préparé en faisant bouillir l'acide pyruvique avec la baryte :

$$C^{18}H^{12} + 4O^2 = C^{18}H^8O^4 + 2H^2O^2.$$

Ce nouvel acide prend naissance lorsque l'on attaque le mésitylène par l'acide nitrique étendu. Il n'est pas volatil, ce qui permet de le séparer de l'acide mésitylénique qui prend naissance simultanément.

En résumé, le mésitylène, en perdant successivement 4, 8, 12 volumes d'hydrogène et en fixant des quantités équivalentes d'oxygène, donne naissance à trois acides organiques :

Mésitylène	$C^{18}H^{12} = C^{18}H^6(H^2)(H^2)(H^2)$,
Acide mésitylénique	$C^{18}H^{10}O^4 = C^{18}H^6(H^2)(H^2)(O^4)$,
— urétique	$C^{18}H^8O^8 = C^{18}H^6(H^2)(O^4)(O^4)$,
— trimésique	$C^{18}H^6O^{12} = C^{18}H^6(O^4)(O^4)(O^4)$.

On a vu que le styrolène doit être considéré comme un dérivé éthylénique de la benzine :

$$C^{16}H^8 = C^{12}H^4(C^4H^4).$$

Ce mode de génération explique pourquoi ce carbure, sous l'influence du permanganate de potassium, fournit à la fois de l'acide benzoïque et de l'acide carbonique ;

$$C^{16}H^8 + 5O^2 = C^{14}H^6O^4 + C^2O^4 + H^2O^2,$$

réaction analogue à celle qui transforme l'éthylène en acide formique :

$$C^4H^4 + 5O^2 = C^2H^2O^4 + C^2O^4 + H^2O^2;$$

analogies qui deviennent encore plus manifestes en se servant des formules suivantes :

$$C^{12}H^4(C^4H^4) + 5O^2 = C^{12}H^4(C^2H^2O^4) + C^2O^4 + H^2O^2.$$

D'ailleurs, la transformation du styrolène en acide benzoïque s'opère facilement à l'aide d'un oxydant quelconque, comme on l'a remarqué depuis longtemps.

En vertu d'une réaction analogue, la diéthylbenzine,

$$C^{20}H^{14} = C^{12}H^4[C^4H^4(C^4H^6)],$$

et la tétraméthylbenzine ou cymène, son isomère,

$$C^{12}H^4[C^2H^2[C^2H^2[C^2H^2(C^2H^4)],$$

fournissent toutes deux par oxydation de l'acide téréphtalique :

$$C^{16}H^6O^8 = C^{12}H^4[C^2O^4(C^2H^2O^4)].$$

Dans l'oxydation de ces carbures, l'éthylène n'est oxydé qu'incomplètement : on peut admettre que la première partie du carbure se change en acide carbonique, tandis que l'autre se transforme seulement en acide formique, lequel représente un dérivé méthylique.

La pentaméthylbenzine et l'hexaméthylbenzine ont été préparées par Friedel et Crafts; la dernière se transforme en acide mellique par oxydation.

On a remarqué que les carbures aromatiques, introduits dans le courant circulatoire, s'oxydent facilement : le toluène fournit de l'acide benzoïque; le xylène, de l'acide toluique.

D'après Nencki et Ziégler, le cymène du camphre, absorbé par l'homme à la dose de 3 grammes par jour, détermine la sécrétion d'une urine qui contient un acide cristallisable et sublimable, fusible à 115°, identique en un mot avec l'acide cuminique que Gerhardt et Cahours ont obtenu dans l'oxydation de l'essence de Cumin.

Kekulé et Dittmar, en oxydant le cymène par l'acide chromique, ont obtenu de l'acide téréphtalique, mélangé d'acide toluique.

Parmi les autres carbures dérivés de la benzine qui fournissent des résultats intéressants, citons encore la naphtaline.

A l'ébullition, le caméléon minéral donne avec ce carbure de l'acide téréphtalique. Le même acide s'obtient également au moyen d'un mélange de bichromate de potassium et d'acide sulfurique. Il se forme, en outre, un résidu brun qui reproduit le *carminaphte* de Laurent lorsqu'on le traite par une dissolution bouillante de carbonate de soude; on peut aussi en retirer du *dinaphtyle*, qui cristallise en belles lames nacrées, incolores, fusibles à 154° (Lossen).

L'acide térépthalique prend également naissance sous l'influence d'un mélange d'acide sulfurique et de bioxyde de manganèse; mais Vohl a fait remarquer que ce procédé est peu productif en raison de la violence de la réaction.

Il est préférable de dissoudre le carbure dans neuf à dix fois son poids d'acide sulfurique à 66° et d'ajouter par petites portions 6 à 7 p. de bichromate de potassium; on ajoute de l'eau que l'on porte à l'ébullition, ce qui détermine un abondant dégagement d'acide carbonique; puis on sursature par le carbonate de soude et on fait bouillir pendant un quart d'heure. Après filtration pour séparer l'oxyde de chrome, on obtient une solution d'un jaune d'or qui, acidulée par l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique, laisse déposer un magnifique précipité rouge, probablement identique avec le carminaphte de Laurent. L'acide phtalique se trouve dans la solution et peut en être extrait par évaporation.

Attaquée par l'acide chromique, la naphtaline perd d'abord simplement deux équivalents d'hydrogène et se change en *dinaphtyle :*

$$2C^{20}H^{8} + O^{2} = C^{40}H^{14} + H^{2}O^{2};$$

puis, par une action plus profonde, on obtient de l'acide phtalique et de l'acide carbonique :

$$C^{20}H^{8} + 9O^{2} = C^{16}H^{6}O^{8} + 2C^{2}O^{4} + H^{2}O^{2}.$$

On sait que l'acide phtalique engendre de l'acide benzoïque par perte d'acide carbonique :

$$C^{16}H^{6}O^{8} = C^{2}O^{4} + C^{14}H^{6}O^{4},$$

et que l'acide benzoïque fournit, dans les mêmes conditions, la benzine, c'est-à-dire le carbure générateur de la naphtaline.

Par voie indirecte, la naphtaline peut encore fournir :

Les phénols naphtaliques ou naphtylols.	$C^{20}H^8O^2$
L'oxynaphtylol.	$C^{20}H^8O^4$
La naphtoquinone	$C^{20}H^6O^4$
L'acide naphtalique	$C^{20}H^6O^6$.

Les carbures camphéniques se rattachent à la fois aux carbures de la série grasse et aux carbures de la série benzénique. Il n'est donc par étonnant qu'ils donnent à l'oxydation des produits analogues à ceux que l'on trouve dans ces deux séries.

En présence de l'oxygène libre et à une haute température, le térébenthène, qui est le représentant le mieux étudié de cette série, s'enflamme facilement et brûle avec une flamme fuligineuse. A la température ordinaire, il absorbe peu à peu l'oxygène de l'air et se convertit en un produit résineux solide, propriété qui est mise à profit dans la préparation des vernis siccatifs.

Mais, chose curieuse, avant de s'oxyder définitivement, le térébenthène contracte d'abord avec l'oxygène une sorte de combinaison spéciale et transitoire, qui communique au liquide des propriétés oxydantes particulières.

D'après Schœnbein, l'essence de térébenthine agitée avec de l'air au soleil, donne naissance à du peroxyde d'hydrogène, en présence d'une petite quantité d'eau ; puis elle s'acidifie et finit par s'oxyder définitivement. Beaucoup d'essences agissent de la même manière, quoique plus faiblement, sauf toutefois l'essence de genièvre. En agitant au soleil 75 grammes d'alcool absolu avec 25 grammes d'essence de térébenthine dans un grand flacon rempli d'oxygène, il se forme rapidement de l'eau oxygénée, ce que Schœnbein attribue au transport de l'oxygène de l'essence sur l'eau.

Quoi qu'il en soit, l'essence insolée jouit de propriétés oxydantes très remarquables : elle décolore une solution de sulfate d'indigo sous l'influence d'une légère chaleur, oxyde facilement plusieurs matières organiques, transforme notamment le sucre en acide oxalique, etc. L'essence reprend ses caractères primitifs, mais elle conserve la propriété de fixer de nouveau de l'oxygène sous la double influence de l'air et de la lumière ; en un mot, elle joue le rôle d'intermédiaire dans ces oxydations, effet comparable au rôle que joue le bioxyde d'azote dans la théorie de la préparation de l'acide sulfurique. D'autres carbures camphéniques, et même jusqu'à un certain point les carbures benzéniques liquides, jouissent de cette propriété.

L'essence de térébenthine ne donne pas de réaction nette avec le permanganate de potassium, bien que la décoloration de la solution ait lieu assez rapidement à la température ordinaire : on obtient un acide résineux qui représente le produit principal et un corps à odeur camphrée, sans doute isomérique avec le camphre du Japon :

$$C^{20}H^{16} + O^2 = C^{20}H^{16}O^2.$$

Le camphène cristallisé se change facilement en camphre ordinaire par l'acide

chromique, plus aisément même qu'au moyen du noir de platine. Les produits d'oxydation fournis par ce réactif ne sont donc pas les mêmes que ceux qui sont obtenus par le permanganate ou même par un mélange de bichromate de potassium et d'acide sulfurique; dans ce dernier cas, notamment, on fait intervenir l'influence modificatrice due à un acide minéral énergique et, en outre, la chaleur dégagée par la formation du sulfate de chrome et de potasse.

Quoi qu'il en soit, les produits d'oxydation obtenus avec l'essence de térébenthine sont très divers, suivant la nature des agents employés.

Dans les oxydations ménagées, on a observé la présence du cymène :

$$C^{20}H^{16} + O^2 = C^{20}H^{14} + H^2O^2.$$

Avec l'acide nitrique, l'action est des plus violentes, et en ajoutant au mélange de l'acide sulfurique, le mélange prend feu.

L'acide nitrique étendu produit, par une oxydation plus régulière, de l'acide toluique et de l'acide téréphtalique, composés qui prennent naissance, comme on l'a vu plus haut, dans l'oxydation du cymène et du xylène. Les mêmes acides organiques peuvent être préparés à l'aide d'un mélange de bichromate de potassium et d'acide sulfurique étendu de deux fois son volume d'eau; ce mélange, agissant trop vivement, détermine la formation d'une grande quantité d'acide acétique.

On a émis l'opinion que si l'essence de térébenthine donne à l'oxydation les acides toluique et téréphtalique, c'est qu'elle contient de notables quantités de cumène. Pour lever tout doute à cet égard, Hempel a repris cette étude en attaquant du térébenthène pur par l'acide azotique dilué; il a vu que trois acides prennent naissance dans cette réaction : les acides térébique, toluique et téréphtalique. D'ailleurs, le térébenthène s'oxydant beaucoup plus facilement que le cymène, il n'y a pas lieu de penser que ce dernier corps prend d'abord naissance pour produire les acides ci-dessus.

Rappelons enfin que le térébenthène, par oxydation indirecte, peut engendrer les corps suivants :

Le camphre ou aldéhyde campholique.	$C^{20}H^{16}O^2$
L'oxycamphre.	$C^{20}H^{16}O^4$
L'acide camphique	$C^{20}H^{16}O^6$
L'acide camphorique	$C^{20}H^{16}O^8$

composés qui ne diffèrent du térébenthène que par de l'oxygène.

Voici, pour terminer, un tableau qui résume les observations de M. Berthelot, touchant l'oxydation des carbures d'hydrogène au moyen du permanganate de potassium :

1° *Carbures formeniques* $C^{2n}H^{2n+2}$:

Acide monobasique normal. . . .	$C^{2n}H^{2n}O^4$
— bibasique normal.	$C^{2n}H^{2n-2}O^8$

2° *Carbures éthyléniques* $C^{2n}H^{2n}$:

Acide bibasique normal	$C^{2n}H^{2n-2}O^8 + H^2O^2$
— monobasique (par dédoublement)	$C^{2n-2}H^{2n-2}O^4 + C^2O^4 + H^2O^2$.

3° *Carbures acétyléniques* $C^{2n}H^{2n-2}$:

Acide bibasique normal.	$C^{2n}H^{2n-2}O^8$
— monobasique (par dédoublement)	$C^{2n-2}H^{2n-2}O^4 + C^2O^4$.

4° *Carbures benzéniques* $C^{2n}H^{2n-6}$:

La benzine, $C^{12}H^6$ fournit :

Dans une liqueur acide, l'acide carbonique.	$6C^2O^4$
Dans une liqueur alcaline, l'acide oxalique.	$3C^4H^2O^8$

Un carbure méthylbenzénique par l'union de l'acide carbonique :

L'acide monobasique.	$C^{2n-2}H^{2n-8}$ (C^2O^4).
et l'acide bibasique	$C^{2n-4}H^{2n-10}$ $(2C^2O^4)$.

Les carbures méthylbenzéniques fournissent :

Acide monobasique normal. . . .	$C^{2n}H^{2n-8}O^4$
— bibasique normal.	$C^{2n}H^{2n-10}O^8$.

5° *Carbures camphéniques* $C^{2n}H^{2n-4}$:

Aldéhyde normal.	$C^{2n}H^{2n-4}O^2$
Acide résineux.	?

6° *Formation simultanée des acides homologues* :

Elle résulte de l'oxydation des acides monobasiques, $C^{2m}H^{2p}O^4$, laquelle engendre :

Acide bibasique correspondant. .	$C^{2m}H^{2-2}O^8 + H^2O^2$,
— monobasique inférieur. . . .	$C^{2m-2}H^{2p-2}O^4 + C^2O^4 + H^2O^2$.

Ce dernier à son tour s'oxyde et produit :

Un nouvel acide bibasique.	$C^{2n-2}H^{2p-4}O^8 + H^2O^2$
et un nouvel acide monobasique. .	$C^{2m-4}H^{2p-4}O^4 + C^2O^4 + H^2O^2$.

II. *Action du soufre.*

Le soufre, corps simple qui appartient à la famille de l'oxygène, donne avec les carbures d'hydrogène des dérivés sulfurés qui sont analogues aux composés oxygénés. Ces dérivés n'ont guère été jusqu'ici préparés directement en partant des carbures libres. Le plus souvent, on les obtient par voie indirecte, en prenant pour point de départ un dérivé chloré, bromé ou iodé, un acide sulfoconjugué dont on soumet le sel alcalin à la distillation sèche, un composé capable de fournir du soufre à l'état naissant, comme le sulfure de phosphore, etc.

D'après Löwig et Weidmann, on obtient le sulfure d'éthylène en soumettant le chlorure d'éthylène à l'action du monosulfure de potassium :

$$C^4H^4Cl^2 + 2KS = C^4H^4S^2 + KCl.$$

En remplaçant le monosulfure par son sulfhydrate, on forme le glycol disulfhydrique, corps qui peut être envisagé comme du glycol dans lequel l'oxygène est remplacé par du soufre.

$$C^4H^4Cl^2 + 2(SK.SH) = C^4H^6S^4 + 2KCl.$$

Avec les polysulfures, on obtient des dérivés polysulfurés :

$$C^4H^4Cl^2 + 2KS^2 = C^4H^4S^4 + 2KCl$$
$$C^4H^4Cl^2 + 2KS^5 = C^4H^4S^{10} + 2KCl.$$

Lorsque l'on chauffe une solution de monosulfure de sodium avec une solution alcoolique d'iodure de méthylène, on obtient du sulfure de diméthylène (Husemann).

Le sulfurede diéthylène a été préparé en traitant le sulfocarbonate d'éthylène par le bromure d'éthylène, corps qui fond à 111° et qui cristallise dans le système du prisme rhomboïdal, comme le précédent.

Aux composés oxygénés dérivés de l'éthylène, comme l'alcool, l'éther, etc., répondent terme pour terme des composés sulfurés doués de fonctions analogues : le mercaptan éthylique $C^4H^4(S^2H^2)$, l'éther sulfhydrique neutre $C^4H^4(C^4H^6S^2)$, les éthers sulfhydriques bi, tri, penta sulfurés, etc; mais l'étude de ces composés ne rentre pas dans l'histoire des carbures d'hydrogène.

Les dérivés sulfurés des carbures aromatiques ont été l'objet de quelques travaux intéressants.

L'acide phénylsulfureux ou sulfobenzidique, découvert par Mitscherlich en 1834, a été utilisé par Gerhardt et Chancel pour préparer le chlorure phénylsulfureux, composé qui fournit à son tour l'acide benzylsulfureux ou hydrure de sulfophényle; en réduisant ce dernier corps, Vogt a obtenu le sulfhydrate de phényle ou mercaptan phénylique, $C^{12}H^6S^2$, lequel se transforme facilement en disulfure de phényle par l'action de l'acide nitrique étendu :

$$\left.\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{matrix}\right\} S^4$$

D'autre part, Freund, par la distillation de l'acide phénylsulfureux a régénéré la benzine, et Stenhouse, en distillant les phénylsulfites a obtenu le sulfure de phényle,

$$\left.\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{matrix}\right\} S^2$$

lequel se transforme par l'action de la chaleur rouge, non pas en un composé isomérique, comme l'a cru Stenhouse, mais en un produit moins hydrogéné, le disulfure de diphénylène $(C^6H^4)^2S^4$ (2).

Tous ces corps sont plutôt des dérivés du phénol que des dérivés de la benzine. En effet, Kékulé et Szuch[1] ont préparé le *phénol sulfuré* ou *thiophénol* en attaquant le phénol par le sulfure de phosphore, et ce corps est identique avec le mer-

2. *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VII, p. 50; 1874, note Græbe.
1. *Zeitschrift für chemie*, t. III, p. 193 ; 1867.

captan phénylique de Vogt ; c'est du phénol dans lequel l'oxygène a été remplacé par du soufre. Lorsque tout le thiophénol a distillé, le thermomètre monte rapidement, et, vers 290°, il passe un corps identique avec le sulfure de phényle de Stenhouse, dérivé de la benzine.

Enfin les combinaisons métalliques du sulfhydrate de phényle donnent à la distillation du sulfure de phényle ;

$$2(C^{12}H^5S.MS) = (C^{12}H^5)^2S^2 + 2MS.$$

On peut d'ailleurs reproduire la plupart de ces composés en prenant pour point de départ les carbures libres, comme l'éthylène et la benzine.

Guthrie, puis Niemann ont fait la remarque que l'éthylène était vivement absorbé par le chlorure de soufre et qu'il se forme dans cette réaction un corps oléagineux particulier.

On peut même prendre pour point de départ le soufre libre : il suffit de mettre à profit la méthode de MM. Friedel et Crafts.

A cet effet, on fait dissoudre du soufre dans de la benzine, par exemple, en présence du chlorure d'aluminium. Vers 75 à 80°, il se dégage de l'acide chlorhydrique, de l'hydrogène sulfuré et il se forme trois dérivés sulfurés de la benzine : le premier, peu abondant, est le mercaptan phénylique, $C^{12}H^6S^2$, qui bout à 170-172° ; le second est le sulfure de phényle $(C^{12}H^5)^2S^2$, liquide bouillant vers 292° ; enfin, le troisième est le corps cristallisé découvert par Stenhouse, étudié par Graebe, le disulfure de phénylène,

$$(C^{12}H^4)^2S^4 = \left.\begin{matrix} C^{12}H^4 \\ C^{12}H^4 \end{matrix}\right\} S^4$$

Friedel et Crafts se sont assurés que le sulfure de phényle et le disulfure de phénylène prennent également naissance lorsque l'on traite la benzine, additionnée de chlorure d'aluminium, par le chlorure de soufre S^2Cl^2.

Cette méthode s'appliquera sans doute à la préparation directe d'un grand nombre de dérivés sulfurés des carbures d'hydrogène.

Les autres carbures benzéniques donnent, d'ailleurs, des dérivés analogues à ceux de la benzine.

D'après Maerker, le toluène forme deux composés isomériques, répondant à la formule.

$$C^{14}H^8S^2.$$

Le premier s'obtient par l'action du sulfhydrate de potassium sur le toluène monochloré ou monobromé :

$$C^{14}H^7Cl + SH.KS = KCl + C^{14}H^8S^2 ;$$

c'est un liquide incolore, à odeur désagréable, qui bout à 194-195°.

Le second se prépare, d'après l'auteur, en traitant le chlorure benzylsulfureux par l'hydrogène naissant :

$$C^{14}H^7ClS^2O^4 + 3H^2 = 2H^2H^2 + HCl + \left.\begin{matrix} C^{14}H^7 \\ H \end{matrix}\right\} S^2,$$

corps solide, facilement cristallisable, fondant à 42°,5 et pouvant être distillé sans décomposition.

Ces deux corps diffèrent non seulement par leurs propriétés physiques, mais encore par leurs réactions chimiques : l'acide nitrique donne avec le premier de l'acide sulfurique, de l'essence d'amandes amères et de l'acide benzoïque; avec le second, de l'acide nitrosulfurique et de l'oxybisulfure de benzyle ; en un mot, il existe entre ces deux isomères la même différence que celle qui existe entre l'alcool benzylique et le crésylol.

En triatant le toluène chloré par le sulfure de potassium, on obtient du sulfure de benzyle $(C^{14}H^7)^2S^2$:

$$2C^{14}H^7Cl + 2KS = 2ClK = \left.\begin{matrix} C^{14}H^7 \\ C^{14}H^7 \end{matrix}\right\} S^2.$$

Le sulfure et le bisulfure de benzyle, chauffés vers 250°, abandonnent d'abord de l'acide sulfhydrique, puis du toluène, du sulfhydrate de benzyle, du *toluylène* $C^{14}H^6$, du sulfure de tolallyle $(C^{14}H^5)^2S^2$, et enfin du thionessale, auquel l'auteur attribue la formule $C^{52}H^{18}S^2$.

Le sulfobenzol ou sulfure de toluylène, $C^{14}H^6S^2$, se prépare en traitant le toluène bichloré ou chlorobenzol par une solution alcoolique de sulfure potassique,

$$C^{14}H^6Cl^2 + 2KS = 2ClK + C^{14}H^6S^2$$

Ce corps fond vers 70° et se décompose à une température plus élevée en donnant du toluylène $C^{14}H^6$, du sulfure de tolallyle, $C^{28}H^{18}S^2$, et du thionessale,

$C^{52}H^{18}S^2$ (Laurent-Maerker)
$C^{56}H^{20}S^2$ (Fleischer).

En même temps que le sulfate $C^{14}H^6S^2$, il se produit ordinairement un autre composé plus sulfuré, $C^{14}H^6S^4$, qui se forme sans doute par suite de la présence d'un peu de polysulfure dans le réactif employé[1].

D'après R. Otto et O. de Gruber, l'acide toluolsulfureux (préparé avec l'amalgame de sodium et le chlorure toluénylsulfureux), soumis à l'action de l'hydrogène naissant, se transforme en sulfhydrate de méthylbenzoyle :

$$\left.\begin{matrix} C^{14}H^7,S^2O^4 \\ H \end{matrix}\right\} O^2 + 5H^2 = 3H^2O^2 = \left.\begin{matrix} C^{14}H^7 \\ H \end{matrix}\right\} S^2;$$

c'est le corps qui a été obtenu par Maerker en réduisant par l'hydrogène le chlorure de sulfotoluol :

$$\left.\begin{matrix} C^{14}H^7S^2O^4 \\ Cl \end{matrix}\right\} + 2H^2 = H^2O^2 + HCl + \left.\begin{matrix} C^{14}H^7 \\ H \end{matrix}\right\} S^2.$$

Il y a donc entre ce dérivé sulfuré et le toluène, le même rapport que celui qui existe entre le mercaptan phénylique et la benzine :

Benzine.	$C^{12}H^6$.	donne.	$C^{12}H^6S^2$
Toluène.	$C^{14}H^8$.	donne.	$C^{14}H^8S^2$.

On vient de voir que les dérivés sulfurés du toluène, soumis à la distilla-

1. Fleischer, *Zeitschrift für chemie*, nouvelle série, t. II, p. 499, et t. III, p. 376.

tion sèche, pouvaient donner naissance à un nouveau carbure d'hydrogène, le toluylène; quelquefois la réaction est plus directe et le soufre libre peut se borner à enlever simplement de l'hydrogène à un carbure. C'est ainsi que, d'après Radziszenski[1], le dibenzyle se change en stylbène par l'action du soufre :

$$\left.\begin{matrix} C^{14}H^{7} \\ C^{14}H^{7} \end{matrix}\right\} + S^{2} = S^{2}H^{2} + \left.\begin{matrix} C^{14}H^{6} \\ C^{14}H^{6} \end{matrix}\right\}$$

Citons encore les dérivés sulfurés du mésitylène.

Le sulfhydrate de mésitylène, $C^{18}H^{12}S^{2}$, se prépare par réduction au moyen du chlorure mésitylène-sulfureux :

$$\left.\begin{matrix} C^{18}H^{11},S^{2}O^{4} \\ Cl \end{matrix}\right\};$$

et le bisulfate de mésitylène $(C^{18}H^{11})^{2}S^{4}$, se forme lorsque l'on traite la solution alcoolique du sulfhydrate par la soude[2].

2. Holtemeyer, même recueil, t. III, p. 686.

CHAPITRE IX

ACTION DES ACIDES

Les acides se combinent avec les carbures d'hydrogène directement ou indirectement. Il en résulte des composés qui jouent parfois un rôle très important dans la synthèse, car ils permettent de passer des composés binaires aux composés ternaires et même quaternaires. C'est ainsi que plusieurs carbures retirés du goudron de houille, comme la benzine et le toluène, la naphtaline et l'anthracène, peuvent être transformés par oxydation ou par l'intermédiaire d'un composé nitré, en magnifiques matières colorantes. L'action des acides sur les carbures sera traitée ici d'une manière générale, chaque dérivé particulier, selon son importance ou sa nature, devant être décrit à la suite de son générateur, ou dans d'autres parties de l'Encyclopédie.

Les *carbures forméniques* résistent énergiquement à l'action des acides. Le formène, par exemple, n'est attaqué ni par l'acide nitrique, ni par l'acide sulfurique. Toutefois, on peut le combiner par voie indirecte avec quelques acides, comme les acides carbonique et sulfurique.

Avec l'acide carbonique, on obtient trois dérivés : 1° L'*acide forménocarbonique* ou *acétique* dont on fait la synthèse en faisant réagir l'acide carbonique libre sur le formène potassé, c'est-à-dire sur le formène dans les conditions de l'état naissant (Wanklyn) :

$$C^2H^3K + C^2O^4 = C^2O^4(C^2H^3K) = C^4H^4O^4,$$

réaction qui équivaut à la suivante :

$$C^2H^4 + C^2O^4H^2O^2 - H^2O^2 = C^4H^4O^4.$$

2° L'acide *forménodicarbonique* ou *malonique* que l'on obtient en prenant pour point de départ l'acide acétique transformé successivement en acide monochloré, puis en acide cyanacétique :

$$C^4H^3(C^2Az)O^4 + 2H^2O^2 = AzH^3 + C^6H^4O^8;$$

en somme, on a fixé successivement deux molécules d'acide carbonique sur le formène :

$$C^2H^4 + 2C^2O^4 = C^6H^4O^8.$$

3° Le *diforménide carbonique* ou *acétone*, corps neutre, analogue aux aldéhydes :

$$2C^2H^4 + C^2O^4H^2O^2 = 2H^2O^2 + C^6H^6O^2.$$

En général, un acide bibasique quelconque peut s'unir au gaz des marais suivant

les mêmes rapports de formules que l'acide carbonique, et ces rapports s'étendent à tous les carbures forméniques.

Ainsi, avec l'acide sulfurique et les carbures saturés, on obtient des composés analogues dans des conditions qui peuvent être interprétées comme celles de l'état naissant. Exemples :

L'*acide forménodisulfurique* $C^2H^4S^4O^{12}$, que l'on prépare à l'aide de l'acide acétique et de ses composés, par suite du dédoublement de la molécule en acide carbonique et en formène, réaction inverse des précédentes :

$$C^4H^4O^4 = C^2O^4 + C^2H^4$$
$$C^4H^4O^4 + 2S^2O^6 = C^2H^4S^4O^{12} + C^2O^4;$$

L'acide forménosulfurique . . . . . . $C^2H^4S^2O^6$;
— acéténosulfurique. . . . . . . $C^4H^6S^2O^6$;
— valérénosulfurique . . . . . . $C^{10}H^{12}S^2O^6$, etc.

Tous ces dérivés sont formés suivant les mêmes équations que celles qui répondent à un composé éthéré, mais ils s'écartent complètement de ces derniers par leurs propriétés.

Les acides monobasiques donnent naissance à des composés plus simples. C'est ainsi que l'acide benzoïque, en se combinant au formène dans les conditions de l'état naissant, engendre l'*acétobenzone* :

$$C^2H^4 + C^{14}H^6O^4 - H^2O^2 = C^{16}H^8O^2,$$

corps qui se prépare en distillant un mélange d'acétate et de butyrate de chaux. Cette méthode est générale (Péligot).

Toutes ces réactions répondent à des synthèses très intéressantes.

Citons aussi l'action de l'acide azotique sur les carbures saturés. On a vu précédemment que leur oxydation par cet agent était très difficile et qu'il n'y a guère que ceux à équivalents élevés, comme la paraffine, qui donnent des dérivés acides par dédoublement de la molécule.

Toutefois on peut, par voie indirecte, obtenir des dérivés nitrés. Au formène, par exemple, répond le *formène mononitré* ou *nitrométhane* que l'on prépare en faisant réagir le nitrate d'argent sur l'iodure de méthyle (V. Meyer) :

$$AzO^6Ag + C^4H^3I = AgI + C^2H^3(AzO^4).$$

Chose curieuse, dans cette réaction, il se forme simultanément une petite quantité de l'isomère correspondant, l'éther méthylnitreux :

$$AzO^5AgO + C^2H^2(HI) = AgI + C^2H^2(AzHO^4),$$

corps qui régénère aisément l'alcool méthylique sous l'influence des alcalis, tandis que le nitrométhane ne jouit pas de cette propriété.

Les autres carbures saturés, comme les hydrures d'éthylène, de propylène, de butylène, etc., jouissent de la même propriété et engendrent des composés analogues : nitréthane, nitropropane, nitrobutane, etc.

Meers a même obtenu un dérivé binitré en attaquant le bromonitréthane, dissous

dans la potasse alcoolique, par l'azotite de potassium, ce qui fournit le dinitréthane potassé :

$$C^4H^4Br(AzO^4) + AzO^3KO + KHO^2 = KBr + H^2O^2 + C^4H^3K(AzO^4)^2,$$

lequel, traité par un acide, fournit une huile dense, incolore qui est le corps cherché :

$$C^4H^3K(AzO^4)^2 + HCl = KCl + C^4H^4(AzO^4)^2.$$

On conçoit semblablement l'existence d'un trinitréthane, d'un tétranitréthane, etc.

D'après Meyer, il existe deux nitropropanes isomères, α et β, le premier, liquide et qui ne se solidifie pas à — 17°, le second, solide et fusible à 53°. La même observation s'applique au dinitrobutane, etc.

Les *carbures éthyléniques* s'unissent aux acides et fournissent, en général, des composés qui jouissent de propriétés éthérées.

C'est ainsi que l'éthylène se combine directement aux hydracides, à volumes égaux, pour former des éthers chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, identiques à ceux que l'on prépare au moyen de l'alcool éthylique (Berthelot) :

$$C^4H^4 + HCl = C^4H^4(HCl).$$

A l'aide de ces composés, on peut réaliser l'union de l'éthylène avec les oxacides : par exemple, l'acétate d'éthylène ou éther acétique s'obtient en traitant l'iodhydrate d'éthylène par l'acétate d'argent :

$$C^4H^4(HI) + C^4H^3AgO^4 = AgI + C^4H^4(C^4H^4O^4).$$

Chose remarquable, les homologues de l'éthylène, propylène, butylène, etc., en se combinant aux hydracides, fournissent des éthers qui sont isomériques et non identiques avec les composés correspondants des alcools de fermentation, et cette isomérie se poursuit jusque dans leurs dérivés. C'est ainsi que l'hydrate d'amylène n'est pas identique avec l'alcool amylique ordinaire, bien que la composition de ces deux corps soit exactement la même (Wurtz).

L'acide sulfurique donne des résultats variables avec les carbures éthyléniques, suivant qu'il est anhydre, monohydraté ou étendu d'eau.

Avec l'acide anhydre, la combinaison est intégrale :

$$C^4H^4 + 2S^2O^6 = C^4H^4 2S^2O^6.$$

Ce corps, nommé improprement *sulfate de carbyle*, absorbe lentement l'humidité de l'air : il se transforme d'abord en *acide éthionique*, puis à l'ébullition, en *acide iséthionique*, corps isomérique avec l'acide sulfovinique.

Agité pendant longtemps avec de l'acide sulfurique monohydraté, l'éthylène se change en *acide sulfovinique*, *éthylsulfurique* ou *sulfate d'éthylène* (Berthelot) :

$$C^4H^4 + S^2H^2O^8 = C^4H^4(S^2H^2O^8).$$

Ce corps est important, car il suffit de l'étendre d'eau et de le distiller pour obtenir l'alcool ordinaire :

$$C^4H^4(S^2H^2O^8) + H^2O^2 = C^4H^4(H^2O^2) + S^2H^2O^8).$$

Le propylène est encore plus facilement absorbé que l'éthylène par l'acide sulfurique concentré. Il se forme de l'*acide propylsulfurique* :

$$C^6H^6(S^2H^2O^8),$$

lequel engendre, par substitution des éléments de l'eau, l'*hydrate de propylène* ou *alcool isopropylique*.

Les carbures éthyléniques paraissent susceptibles de former des composés nitrés, comme les carbures forméniques. En effet, lorsque l'on traite le nitréthane potassé par l'iodure d'allyle en solution alcoolique, une vive réaction se manifeste, il se précipite de l'iodure de potassium et on recueille un liquide huileux qui se forme, sans doute, d'après l'équation suivante (Gal) :

$$C^4H^4K(AzO^4) + C^6H^5I = KI + C^{10}H^9(AzO^4).$$

Les *carbures acétyléniques*, en raison de leur caractère doublement incomplet, se combinent avec une ou deux molécules d'hydracide. C'est ainsi que l'allylène forme deux iodhydrates avec l'acide iodhydrique :

$$C^6H^4(HI), \quad C^6H^4(2HI),$$

et que l'acide sulfurique absorbe immédiatement ce gaz pour constituer un *acide allylénosulfurique* que l'on transforme aisément en hydrate d'allylène, probablement identique avec l'acétone :

$$C^6H^4(S^2H^2O^8) + H^2O^2 - S^2H^2O^8 = C^6H^4(H^2O^2) = C^6H^6O^2.$$

Les *carbures benzéniques* se combinent avec les acides en formant des composés encore plus variés que les précédents.

Avec l'acide carbonique, par voie indirecte, c'est-à-dire dans les conditions de l'état naissant, on a préparé les corps suivants :

1° L'*acide benzinocarbonique* ou *benzoïque* :

$$C^{12}H^6 + C^2O^4H^2O^2 - H^2O^2 = C^2O^4(C^{12}H^6) = C^{14}H^6O^4,$$

que l'on obtient en faisant agir un courant d'acide carbonique sur la benzine bromée en présence du sodium (Kekulé) :

$$C^{12}H^5Br + C^2O^4 + Na^2 = NaBr + C^{14}H^5NaO^4;$$

2° Une substance neutre, de la nature des aldéhydes, le *benzinocarbonide* ou *benzone*, découvert par Péligot en distillant du benzoate de chaux :

$$2C^{12}H^6 + C^2O^4H^2O^2 - 2H^2O^2 = C^{26}H^{10}O^2;$$

3° L'*acide benzinodicarbonique* ou *phtalique*, et ses isomères, les *acides isophtalique* et *téréphtalique*, acides bibasiques :

$$C^{12}H^6 + 2(C^2O^4H^2O^2) - 2H^2O^2 = C^{16}H^6O^8;$$

4° L'*acide benzinotricarbonique* ou *trimellique* de Baeyer, et son isomère, l'*acide trimésique* de Fittig, qui sont tribasiques :

$$C^{12}H^6 + 3(C^2O^4H^2O^2) - 3H^2O^2 = C^{18}H^6O^{12}.$$

5° L'*acide benzinotétracarbonique* ou *pyromellique* d'Erdmann, ainsi que ses isomères tétrabasiques, les *acides préhnitique* et *méllophanique* de Baeyer :

$$C^{12}H^6 + 4(C^2O^4H^2O^2) - 4H^2O^2 = C^{20}H^6O^{16}.$$

6° L'*acide benzinopentacarbonique* de Friedel et Crafts, corps pentatomique :

$$C^{12}H^6 + 5(C^2O^4H^2O^2) - 5H^2O^2 = C^{22}H^6O^{20}.$$

7° Enfin, l'*acide benzinohexacarbonique* ou *mellique*, hexatomique :

$$C^{12}H^6 + 6(C^2O^4H^2O^2) - 6H^2O^2 = C^{24}H^6O^{24}.$$

En un mot, on voit que la benzine peut fixer autant de molécules d'acide carbonique qu'il y a d'équivalents d'hydrogène dans sa formule.

L'acide sulfurique attaque la benzine et peut donner naissance aux trois composés suivants, d'après les proportions relatives des corps réagissants et les conditions d'expérimentation :

1° Le *benzinosulfuride*, *sulfobenzide* de Mitscherlich, substance neutre qui résulte de la combinaison de deux équivalents de benzine avec une molécule d'acide sulfurique et séparation de deux molécules d'eau :

$$2C^{12}H^6 + S^2H^2O^8 - 2H^2O^2 = C^{24}H^{10}S^2O^4;$$

2° L'*acide benzinosulfurique* ou *phénylsulfureux*, monobasique, représenté par l'union de un équivalent de carbure et de une molécule d'acide sulfurique, moins une molécule d'eau (Mitscherlich) :

$$C^{12}H^6 + S^2H^2O^8 - H^2O^2 = C^{12}H^6S^2O^6;$$

3° L'*acide benzinodisulfurique*, bibasique, formé par l'union de un équivalent d'hydrogène avec deux molécules d'acide sulfurique et séparation de deux molécules d'eau (Hofmann et Buckton) :

$$C^{12}H^6 + 2S^2H^2O^8 - 2H^2O^2 = C^{12}H^6 2S^2O^6.$$

On voit que, dans ces dérivés, l'acide sulfurique perd une partie de sa capacité de saturation, proportionnelle au nombre d'équivalents du carbure combiné à l'acide et proportionnelle également à l'eau éliminée.

On a aussi combiné la benzine avec l'acide chloreux :

$$C^{12}H^6 + 3ClHO^4 - H^2O^2 = C^{12}H^7Cl^3O^{10};$$

avec l'acide hypochloreux (Carius), etc.

Mais de tous les acides, c'est l'acide nitrique qui conduit aux résultats les plus remarquables et les plus importants. A froid et concentré, il donne la *nitrobenzine* ou *benzine nitrée* (Mitscherlich) :

$$C^{12}H^6 + AzHO^6 = H^2O^2 + C^{12}H^5(AzO^4).$$

L'acide fumant, en réagissant sur ce corps, le transforme en *dinitrobenzine* (H. Sainte Claire Deville) :

$$C^{12}H^5(AzO^4) + AzHO^6 = H^2O^2 + C^{12}H^4(AzO^4)^2.$$

On a également préparé des dérivés chloronitrés, bromonitrés, iodonitrés, en attaquant par l'acide fumant les dérivés halogénés de la benzine (Jungfleisch). On reviendra plus tard sur tous ces composés.

Les homologues de la benzine fournissent avec les acides des dérivés entièrement analogues aux précédents.

C'est ainsi que le toluène peut être combiné par voie indirecte avec l'acide carbonique, et directement avec l'acide sulfurique monohydraté, d'après un système de réactions entièrement semblable à celui qui vient d'être exposé. Mais ici, en raison même de la complexité plus grande des molécules, il y a parfois plusieurs corps différents qui répondent à la même formule ; par exemple, le toluène (Méthylbenzine) produit avec l'acide sulfurique deux acides crésylsulfureux isomériques α et β (Engelhardt et Latschinoff).

Les autres carbures aromatiques dérivés de la benzine, se comportent également de la même manière. Ainsi, avec la naphtaline, l'action des acides est tout à fait comparable à celle qu'ils exercent sur la benzine. Il est donc inutile d'entrer ici dans de plus grands développements.

Parmi les acides qui peuvent se combiner directement avec les carbures aromatiques, notons cependant l'acide picrique, qui forme avec plusieurs carbures, la naphtaline, l'acénaphtène, le fluorène, l'anthracène, etc., des composés caractéristiques (Fritzsche).

Les *carbures camphéniques* se combinent aussi avec les acides et donnent des dérivés qui présentent entre eux de nombreuses isoméries. Parfois l'acide détermine simplement des modifications isomériques.

Le térébenthène, qui peut être pris pour type, s'unit directement à l'acide chlorhydrique en formant plusieurs combinaisons, suivant les conditions de l'expérience.

Un monochlorhydrate liquide.	$C^{20}H^{16}\,HCl$
— cristallisé	$C^{20}H^{16}\,HCl$
Un dichlorhydrate cristallisé	$C^{20}H^{16}2HCl$

et les deux composés qui résultent de l'union de ce dernier avec les deux monochlorhydrates isomériques :

$$2(C^{20}H^{16}HCl) + C^{20}H^{16}2HCl = 3C^{20}H^{16}4HCl.$$

L'acide sulfurique exerce une action spéciale : il détermine une réaction violente, accompagnée d'un grand dégagement de chaleur. Il se forme des dérivés, les uns isomères, les autres polymères avec le carbure générateur, tous dénués du pouvoir rotatoire, tels que le *térébène* $C^{20}H^{16}$, le *sesquitérébène* ou *colophène* $C^{30}H^{24}$, le *ditérébène* $C^{40}H^{32}$, etc., le térébène et ses polymères représentent les états communs auxquels viennent aboutir tous les carbures camphéniques lorsqu'on les soumet à l'action des réactifs.

CHAPITRE X

DE L'ISOMÉRIE DANS LES CARBURES D'HYDROGÈNE.

Les hydrocarbures, ainsi que leurs dérivés par addition ou par substitution, présentent de nombreux cas d'isomérie qui se rapportent, en général, à la polymérie, à la métamérie, à la kénomérie et à l'isomérie proprement dite.

1° *Polymérie.*

Les carbures forméniques étant des corps saturés ne peuvent se polymériser. C'est ce que l'expérience confirme.

Il n'en est pas de même des carbures éthyléniques dont les condensations ont été signalées par Sérullas d'abord, puis par Marchand et par Mitscherlich.

Lorsque l'on traite l'alcool ordinaire par l'acide sulfurique, en vue de préparer l'éther ou l'éthylène, il se forme constamment une certaine quantité d'hydrocarbures, constituant l'*huile douce de vin*. D'après Mitscherlich, ce mélange serait principalement constitué par deux polymères de l'éthylène :

$$C^{28}H^{28} = (C^4H^4)^7$$
$$C^{32}H^{32} = (C^4H^4)^8.$$

Dans la préparation de l'éthylène, on recueille surtout un produit qui passe à la distillation entre 280° et 300°, et dont la composition répond à l'éthylène huit fois condensé. En effet, cette huile, traitée par l'acide iodhydrique, se dédouble en partie de manière à fournir des hydrures compris entre l'hydrure d'hexadécylène $(C^{32}H^{32})H^2$, et l'hydrure d'éthylène $(C^4H^4)H^2$, savoir : les hydrures de duodécylène, d'hexylène et de butylène.

Ainsi les huit molécules d'éthylène, condensées en une seule dans l'huile douce de vin, se séparent successivement une à une, deux à deux, etc , en donnant lieu à une série d'hydrures dont le carbone est un multiple de quatre (Berthelot).

Le propylène offre l'exemple d'une semblable condensation, opérée également sous l'influence de l'acide sulfurique ; car, lorsque l'on traite ce gaz par l'acide sulfurique concentré, l'absorption est rapide ; il se forme de l'acide propylsulfurique, homologue de l'acide sulfovinique et contenant la molécule propylique non condensée :

$$C^6H^6(S^2H^2O^8);$$

or, lorsque l'on étend d'eau la dissolution du propylène dans l'acide monohydraté, on voit surnager un corps huileux, doué d'une odeur pénétrante, et dont la pro-

portion est d'autant plus grande que le produit primitif a été abandonné à lui-même pendant un temps plus long. M. Berthelot a isolé de ce liquide huileux :

1° Le *tétrapropylène* $(C^6H^6)^4 = C^{24}H^{24}$, bouillant vers 200°
2° Le *pentapropylène* $(C^6H^6)^5 = C^{30}H^{30}$ — — 256°.

Attaqués par l'acide iodhydrique, ces corps se dédoublent en partie par hydrogénation, avec tendance à reproduire le générateur, ou plus exactement l'hydrure de propylène.

On remarquera que cette condensation, opérée ici en partant du carbure isolé, est du même ordre que celle de l'éthylène, puisque l'on fait entrer le carbure dans une combinaison, laquelle, en se détruisant, reproduit ce carbure dans des conditions favorables à la condensation.

Il y a plus. A mesure que l'on s'élève dans la série, à mesure que la molécule prend une complication plus grande, la mobilité des éléments devient très marquée et les polymères se forment avec plus de facilité.

Les recherches de Balard et celles de M. Berthelot sur la série amylique en offrent un exemple remarquable. En effet, l'amylène, qui bout vers 35°, traité par l'acide sulfurique, se transforme, à la manière du propylène, en un acide sulfoconjugué, l'acide amylénosulfurique; mais l'existence de ce composé n'est pour ainsi dire qu'éphémère, car il se détruit rapidement, et le liquide ne tarde pas à se séparer en deux couches, la supérieure étant principalement constituée par du diamylène, $C^{20}H^{20}$, liquide bouillant vers 160°.

Traité à son tour par un excès d'acide sulfurique, le diamylène se transforme en polymères d'un ordre plus élevé, savoir :

Le triamylène. . . . . $(C^{10}H^{10})^3 = C^{30}H^{30}$
Le tétramylène. . . . $(C^{10}H^{10})^4 = C^{40}H^{40}$.

On peut même obtenir un liquide bouillant au-dessus du point d'ébullition du mercure ; mais peut-être renferme-t-il des corps moins hydrogénés, répondant à la formule :

$$(C^{10}H^{10})n - H^2.$$

Les composés qui viennent d'être cités se rapportent à cet ordre de polymères que l'on pourrait appeler *polymères par juxtaposition* (Bourgoin).

Les carbures éthyléniques peuvent eux-mêmes être considérérés comme les polymères d'un carbure encore inconnu jusqu'ici, le *méthylène*, C^2H^2 :

Méthylène.	C^2H^2
Ethylène.	$(C^2H^2)^2 = C^4H^4$
Propylène.	$(C^2H^2)^3 = C^6H^6$
Butylène.	$(C^2H^2)^4 = C^8H^8$
Amylène	$(C^2H^2)^5 = C^{10}H^{10}$, etc.

Un certain volume de butylène, par exemple, renferme deux fois autant de carbone que l'éthylène, etc.

Toutefois, il est essentiel de remarquer que ces carbures n'ont pas été transformés à l'état libre les uns dans les autres. S'il est permis de penser que cette transfor-

mation puisse un jour être réalisée, si même certains faits, comme la production simultanée de plusieurs de ces corps dans une même réaction chimique, la distillation sèche des formiates et des acétates, par exemple, peuvent être interprétés dans le sens d'une condensation du genre de celles qui nous occupent, la restriction précédente ne doit cependant pas être perdue de vue.

On a cherché à comparer la série éthylénique à certaines séries de corps simples qui présentent en effet des analogies du même ordre, par exemple, avec la série thionique dont les équivalents sont multiples d'une même constante :

Soufre.	équivalents	$16 = 8 \times 2$;	Poids	moléculaire	16×2
Sélénium. . . .	—	$40 = 8 \times 5$;	—	—	16×5
Tellure.	—	$64 = 8 \times 8$;	—	—	16×8.

On a semblablement pour les carbures éthyléniques correspondants :

Ethylène.	équivalent	et poids	moléculaire	14×2
Amylène	—	—	—	14×5
Caprylène	—	—	—	14×8.

Mais ces rapprochements s'évanouissent dès que l'on compare entre elles les chaleurs spécifiques des deux séries. En effet, le soufre, le sélénium et le tellure, sous l'unité de poids, ont des chaleurs spécifiques qui sont en raison inverse de leurs équivalents, et, par suite, de leurs poids moléculaires ; tandis que les carbures éthyléniques ont des chaleurs spécifiques qui sont sensiblement les mêmes sous l'unité de poids et dans des conditions comparables. En d'autres termes, les chaleurs spécifiques moléculaires des carbures éthyléniques, pris dans le même état physique, sont multiples les unes des autres et croissent proportionnellement aux équivalents.

Plus facilement encore que les carbures éthyléniques, les carbures acétyléniques sont susceptibles de se polymériser.

C'est ainsi que l'acétylène fournit successivement du diacétylène, du triacétylène ou benzine, du tétracétylène ou styrolène, du pentacétylène ou hydrure de naphtaline :

$$C^4H^2, \qquad (C^4H^2)^2, \qquad (C^4H^2)^3, \qquad (C^4H^2)^4, \qquad (C^4H^2)^5.$$

L'étude des homologues de l'acétylène est peu avancée et les polymères auxquels ils donnent naissance sont encore imparfaitement connus.

D'après M. Reboul [1] le valérylène et l'acide chlorhydrique fumant, en vase clos à 100°, donnent en même temps que des dichlorhydrates, une petite quantité d'un dérivé polymérique. L'acide sulfurique agit plus énergiquement : on obtient un produit huileux qui abandonne, vers 247°, du trivalérylène :

$$(C^{10}H^8)^3 = C^{30}H^{24} ;$$

Le point d'ébullition monte constamment ; en arrêtant la distillation vers 350°, il reste dans la cornue une masse plus ou moins colorée, demi-solide, qui n'est qu'un mélange de valérylènes plus condensés.

1. Comptes rendus, t. LXIV, p. 284, 1867.

D'ailleurs, quel que soit le titre de l'acide, on n'observe ni la formation d'un hydrate de valérylène, ni celle du divalérylène.

Le chlorure de zinc, vers 150-160°, modifie également le même carbure, en donnant les mêmes polymères que l'acide sulfurique :

« Ainsi, dit M. Reboul, avec le valérylène et l'acide sulfurique, point d'acide valérylénosulfurique, analogue à l'acide acétylénosulfurique obtenu par M. Berthelot ; point d'hydrate de valérylène correspondant à l'alcool acétylique de ce chimiste. Il ne se forme qu'un hydrate de divalérylène et des polymères de l'hydrocarbure générateur, à partir du corps très condensé $(C^{10}H^{8})^{5}$ [1]. »

Les carbures camphéniques se polymérisent également. Deville a vu le premier qu'en traitant par l'acide sulfurique le térébenthène, il y a un vif dégagement de chaleur, avec formation de *ditérébène* $(C^{20}H^{16})^{2} = C^{40}H^{32}$.

M. Berthelot a reconnu depuis que cette condensation étant accompagnée d'autres transformations d'un degré plus avancé, et que les mêmes modifications s'obtiennent, soit avec le chlorure de zinc, soit avec le fluorure de bore, soit même sous l'influence de la chaleur en présence d'acides organiques, comme l'acide tartrique. Enfin, M. Riban a décrit un polymère solide, le tétratérébenthène,

$$(C^{20}H^{16})^{4} = C^{80}H^{64},$$

qui prend naissance sous l'influence du protochlorure d'antimoine [2].

Ce corps est bien un polymère du térébenthène, car sous l'influence de la chaleur, il régénère le métatérébenthène, le ditérébène en un carbure à odeur citronnée qui possède la même formule :

$$C^{20}H^{16}.$$

Avant de terminer cet exposé, rappelons que, d'une manière générale, les carbures polymères se distinguent de leurs générateurs par une densité plus considérable sous les trois états, par un point d'ébullition plus élevé, par une stabilité plus grande, par des affinités moins énergiques, etc. Exemples :

L'amylène bout à 35° ;
Le diamylène à 160° ;
Le triamylène, vers 250° ;
Le tétramylène, vers 320°.

Le térébène a une densité égale à 0,86, tandis que celle du ditérébène est égale à 0,91, etc.

Dans toutes ces polymérisations, il se dégage de la chaleur, ce qui assimile le phénomène à une véritable combinaison chimique. Exemples :

Benzine.	$3(C^{4}H^{2})$ gaz changé en	$C^{12}H^{6}$	dégage	+ 180	calories
Diamylène	$2(C^{10}H^{10})$ liq. —	$C^{20}H^{20}$	—	+ 11,8	—

Plusieurs carbures liquides, comme le styrolène, plusieurs carbures pyrogénés fluorescents, comme l'anthracène, éprouvent également sous l'influence de la lumière ou de la chaleur, des changements isomériques et des condensations molé-

1. Même recueil, p. 421.
2. *Annales de Chimie et de Physique*, t. VI, p. 41, 1875.

culaires, probablement exothermiques. Ajoutons enfin qu'un certain nombre de produits naturels, à molécules très condensées, doivent être considérés comme se rattachant par la polymérie aux carbures éthyléniques, acétyléniques et camphoriques. C'est ainsi que le caoutchouc et la gutta-percha, à la chaleur rouge, se décomposent en reproduisant des carbures moins condensés, tels que le carbure monomère $C^{10}H^{8}$; qui semble être le générateur primitif, et le carbure dimère, $C^{20}H^{16}$, désigné sous le nom de *caoutchine* (Himly). Quant au carbure monomère, l'isoprène, sous l'influence des acides, il fournit un polymère élastique qui rappelle le caoutchouc (G. Bouchardat).

D'ailleurs, le retour du polymère au carbure générateur doit être nécessairement accompagné d'une absorption de chaleur ; aussi cette transformation inverse ne peut-elle s'accomplir sans le concours d'une énergie étrangère. Ainsi la benzine ne peut être changée en acétylène que sous l'influence d'une haute température ou mieux par l'étincelle électrique ; semblablement, le métastyrolène, à la distillation, reproduit son générateur. Ces faits sont du même ordre que la transformation du phosphore rouge en phosphore blanc, du chloral insoluble en chloral ordinaire, etc.

2° *Métamérie.*

La *métamérie* est l'isomérie des corps formés par addition ou substitution, en vertu d'arrangements différents de générateurs distincts ou identiques.

Il résulte de cette définition que les carbures métamères ont le même équivalent.

Les cas de métamérie sont très nombreux dans les carbures d'hydrogène. Pour donner un exemple du nombre théorique d'isoméries par métamérie qui peuvent correspondre à une même composition centésimale, voici une liste des carbures qui répondent tous à la formule de l'hydrure d'œnanthylène, $C^{14}H^{16}$:

$$\left.\begin{array}{ll}
1^{\circ} & C^{2}H^{2}(H^{2}) + C^{12}H^{14} - H^{2} = C^{2}H^{2}(C^{12}H^{14}) \\
2^{\circ} & C^{4}H^{4}(H^{2}) + C^{10}H^{12} - H^{2} = C^{4}H^{4}(C^{10}H^{12}) \\
3^{\circ} & C^{6}H^{6}(H^{2}) + C^{8}H^{10} - H^{2} = C^{6}H^{6}(C^{8}H^{10}) \\
4^{\circ} & C^{8}H^{8}(H^{2}) + C^{6}H^{8} - H^{2} = C^{8}H^{8}(C^{6}H^{8}) \\
5^{\circ} & C^{10}H^{10}(H^{2}) + C^{4}H^{6} - H^{2} = C^{10}H^{10}(C^{4}H^{6}) \\
6^{\circ} & C^{12}H^{12}(H^{2}) + C^{2}H^{4} - H^{2} = C^{12}H^{12}(C^{2}H^{4})
\end{array}\right\} = C^{14}H^{16}$$

Pour réaliser ces combinaisons, afin de les comparer entre elles et de déterminer leur identité ou leur isomérie, on peut faire réagir le sodium sur les carbures précédents transformés au préalable en éthers iodhydriques, d'après la méthode de M. Wurtz.

Ces isoméries s'étendent aux dérivés des carbures d'hydrogène, par exemple aux dérivés chlorés : remplace-t-on un équivalent d'hydrogène par un équivalent de chlore dans l'hydrure d'amylène, on obtient l'éther amylchlorhydrique, $C^{12}H^{11}Cl$, corps métamère avec celui qui résulte de la combinaison directe de l'amylène et de l'acide chlorhydrique (Wurtz).

Au lieu de remplacer par du chlore l'hydrogène dans l'hydrure d'amylène, substituons le formène à deux équivalents d'hydrogène, ce qui donne l'hydrure de méthylamylène :

$$C^{10}H^{10}(H^{2}) + C^{2}H^{4} - H^{2} = C^{10}H^{10}(C^{2}H^{4}) = C^{10}H^{14}.$$

On arrivera évidemment à la même formule brute en substituant l'hydrure d'éthylène à l'hydrogène dans l'hydrure de butylène, ce qui fournira un hydrure d'éthylbutylène :

$$C^8H^8(H^2) + C^4H^6 - H^2 = C^8H^8(C^4H^6) = C^{12}H^{14};$$

ou encore l'hydrure de propylène à l'hydrogène dans l'hydrure de propylène lui-même, d'où résultera un hydrure de dipropylène :

$$C^6H^6(H^2) + C^6H^8 - H^2 = C^6H^6(C^6H^8) = C^{12}H^{14}.$$

Ces trois carbures sont-ils isomères ou identiques? l'expérience démontre que le dernier diffère de l'hydrure de méthylamylène ou hydrure d'hexylène ordinaire. A la vérité les propriétés physiques et chimiques de ces deux corps sont très analogues, mais l'hydrure de dipropylène n'a pas la même odeur et possède un point d'ébullition moins élevé que l'hydrure d'hexylène ; bref, ces deux carbures sont métamères.

La méthode de M. Wurtz, appliquée aux carbures aromatiques par Fittig et Tollens, a conduit à la découverte de nouvelles métaméries très remarquables. Ainsi, la méthylbenzine a été trouvée identique avec le toluène de Deville, mais la diméthylbenzine est isomère avec l'éthylbenzine; le triméthylbenzine n'est identique ni avec les deux méthylbenzines isomériques, ni avec la propylbenzine et l'isopropylbenzine.

En admettant que les trois molécules d'acétylène qui s'unissent pour former la benzine jouent des rôles semblables et absolument symétriques, il est évident qu'une seule réaction ne donnera qu'un seul dérivé; mais si deux réactions successives peuvent attaquer dans la benzine la même molécule d'acétylène ou deux molécules différentes, on conçoit qu'il puisse en résulter trois corps différents, et tel est en effet le résultat de l'expérience. Avec trois réactions successives, le nombre des métamères sera encore plus considérable, selon qu'elles porteront chacune sur un carbure générateur différent, ou toutes trois sur le même carbure, ou encore deux sur un carbure et la troisième sur un autre carbure, etc.

C'est ainsi que le triallylène ou mésitylène est métamère avec la triméthylbenzine; que la benzine elle-même est isomérique avec le dipropargyle de Henri, etc.

3° *Kénomérie.*

La notion de la kénomérie (κενον, vide) a été introduite dans la science par M. Berthelot. On peut définir les kénomères : des isomères fournis par élimination, au moyen de générateurs différents ou identiques.

Il peut exister, par exemple, une kénomérie produite par des corps différents avec élimination d'éléments différents ; ou encore une kénomérie dérivée de générateurs isomères par élimination d'éléments identiques. C'est dans ce dernier groupe que l'on peut ranger l'isomérie du camphène et du terpilène.

Soit, en effet, le térébenthène, $C^{20}H^{16}$.

Il forme avec l'acide chlorhydrique gazeux le corps désigné improprement sous le nom de camphre artificiel :

$$C^{20}H^{16} + HCl = C^{20}H^{16}HCl.$$

En faisant réagir sur l'essence une solution acide concentrée, on obtient une autre combinaison :

$$C^{20}H^{16} + 2HCl = C^{20}H^{16}2HCl.$$

Ces deux chlorhydrates donnent des dérivés distincts, formant deux séries parallèles qui répondent :

La première, à la formule générale $C^{20}H^{16}X^2$;
La deuxième — — $C^{20}H^{16}X^4$.

Or, on peut régénérer de chacune de ces deux séries, par des actions ménagées, deux carbures ayant la même formule que la térébenthène, $C^{20}H^{16}$, mais dont chacun jouit de la propriété de reproduire directement les corps qui répondent à chacun d'eux ; en d'autres termes, ils se distinguent nettement par leur capacité de saturation qui est différente, ce que l'on peut exprimer de la manière suivante :

Carbure de la première série. . . $C^{20}H^{16}$ (—) Camphène.
— de la deuxième série. . . $C^{20}H^{16}$ (—)(—) Terpilène.

Ces différences paraissent être en rapport avec les phénomènes thermiques qui ont lieu au moment de la combinaison, d'où résultent des changements moléculaires attestés par les variations du pouvoir rotatoire.

Dans le cas actuel, il semble que la molécule du terpilène soit en quelque sorte moins contractée, de telle manière que la transformation en camphène devra répondre à un dégagement de chaleur. Bref, ces deux corps sont kénomères.

La kénomérie paraît susceptible de rendre compte des isoméries que l'on observe dans certains dérivés, comme dans les benzines chlorées.

En effet, la benzine monochlorée, par exemple, peut se combiner directement à 2, 4, 6, 8 équivalents de chlore pour former les dérivés suivants :

$$C^{12}H^5Cl.Cl^2 ; C^{12}H^5Cl.Cl^4 ; C^{12}H^5Cl.Cl^6 ; C^{12}H^5Cl.Cl^8.$$

Or, ces dérivés d'addition peuvent perdre 1, 2, 3, 4 équivalents d'hydrogène pour se transformer en benzines chlorées :

$$C^{12}H^4Cl^2, C^{12}H^3Cl^3, C^{12}HCl^5,$$

qui sont isomériques avec les benzines chlorosubstituées que l'on obtient par l'action du chlorure d'iode sur la benzine. On peut expliquer cette différence en admettant que les dérivés d'addition, par perte d'acide chlorhydrique, conservent quelque chose du groupement des divers chlorures de benzine qui les ont engendrés; il y a, en un mot, entre ces dérivés et les benzines chlorées, obtenues avec les chlorures d'iode, une différence analogue à celle qui sépare le terpilène du camphène.

4° *Isomérie proprement dite.*

On peut définir les isomères proprement dits : des corps qui jouissent de propriétés en général très analogues et dont l'isomérie tient à l'arrangement des corps simples au sein de la molécule élémentaire prise dans son ensemble, et non à la diversité des générateurs qui ont pu donner naissance à cette molécule.

Toutefois, l'interprétation des faits auxquels cette définition peut donner lieu n'est pas toujours sans laisser quelques doutes dans l'esprit, surtout si l'on remarque qu'un grand nombre de corps, considérés jadis comme des isomères proprement dits, sont venus se ranger, après une étude plus attentive, soit dans la métamérie, soit dans la kénomérie. C'est en effet dans l'une ou l'autre de ces divisions que l'on pourrait ranger, mais sans preuves certaines, tous les isomères dont les fonctions chimiques sont différentes.

Quoi qu'il en soit, dans l'état actuel de la science, on peut placer parmi les isomères proprement dits les corps qui possèdent les caractères suivants : identité de la composition et de l'équivalent, de la densité de vapeur, du système général de réactions, de la fonction chimique, et en même temps persistance de certaines propriétés spéciales, après avoir traversé une ou plusieurs combinaisons.

Dans cette catégorie d'isomères viennent se ranger la plupart des carbures qui répondent à la formule

$$C^{20}H^{16},$$

carbures qui se distinguent entre eux par leur saveur, leur odeur, leurs points d'ébullition, leurs densités, leurs pouvoirs rotatoires, etc.

Tels sont les principaux cas d'isomérie que l'on rencontre parmi les carbures d'hydrogène.

Pour compléter cette étude, il importe de dire quelques mots sur les caractères des dérivés isomériques obtenus artificiellement et sur les interprétations qui ont été imaginées par les partisans de la théorie atomique.

Si les halogènes ne sont pas des agents décisifs pour élucider la question de l'isomérie ou de l'identité entre deux carbures d'hydrogène, ils fournissent néanmoins à l'histoire de l'isomérie de précieuses ressources en créant des individualités nombreuses, par exemple des séries parallèles entre deux corps isomériques pris pour point de départ.

En outre, l'étude de ces composés artificiels met en lumière un fait très important : étant donné deux isomères, si l'on remplace dans chacun d'eux de l'hydrogène par du chlore, on obtiendra des dérivés isomères dont les différences seront de moins en moins tranchées à mesure que la substitution sera plus avancée, de telle sorte qu'à la limite, on obtiendra souvent un seul et même corps, comme produit final de toutes les substitutions. En un mot, on aura deux séries convergentes dont les termes qui se correspondent deux à deux sont d'autant moins dissemblables qu'ils se rapprochent davantage du terme commun, servant en quelque sorte de trait d'union entre les deux séries.

C'est ainsi que le chlorobenzol de Cahours et le toluène bichloré, qui sont isomériques, donnent, par l'action du chlore, deux dérivés trichlorés dont les propriétés sont sensiblement les mêmes et dont les réactions chimiques sont presque identiques. En effet, le chlorobenzol monochloré et le toluène trichloré, attaqués par la potasse, donnent tous deux de l'acide benzoïque, et l'expérience démontre que ces deux corps sont plus rapprochés l'un de l'autre que leurs générateurs.

Voici un autre exemple qui est très instructif :

En étudiant l'action du chlore sur la liqueur des Hollandais et sur l'éther chlorhydrique ordinaire, Regnault a préparé les deux séries suivantes :

Liqueur des Hollandais	. . . .	$C^4H^4Cl^2$;
— —	monochlorée	$C^4H^3Cl.Cl^2$.
— —	bichlorée	$C^4H^2Cl^2Cl^2$.
— —	trichlorée	$C^4HCl^3Cl^2$.
— —	tétrachlorée	$C^4Cl^4Cl^2$.
Ether chlorhydrique	monochloré	$C^4H^3Cl.HCl$.
— —	bichloré	$C^4H^2Cl^2HCl$.
— —	trichloré	C^4HCl^3HCl.
— —	tétrachloré	C^4Cl^4HCl.
— —	perchloré	C^4Cl^4HCl.

Dans ce tableau, les corps qui se correspondent deux à deux ont des propriétés physiques et chimiques différentes, à l'exception toutefois des deux derniers termes : la liqueur des Hollandais tétrachlorée et l'éther perchloré sont identiques et se confondent avec le sesquichlorure de carbone.

Parfois même l'identité est obtenue avant que la substitution soit complète. C'est ainsi qu'il y a identité entre les dérivés bromés de l'hydrure d'éthylène tétrabromé avec ceux du perbromure d'acétylène (Bourgoin).

Les formules qui ont été adoptées jusqu'ici pour représenter toutes ces isoméries ont surtout pour but de mettre en évidence les générateurs.

On a essayé d'aller plus loin. Pour expliquer les isoméries, soit dans les carbures eux-mêmes, soit dans leurs nombreux dérivés, on a imaginé des formules, dites de constitutions, fondées sur l'atomicité des éléments. Telle est la théorie conçue par Kékulé, laquelle prétend rendre compte non seulement de l'isomérie dans les carbures, mais aussi dans les alcools, les éthers, les acides, etc., c'est-à-dire dans tous les dérivés des hydrocarbures dont l'ensemble constitue la chimie organique.

Soit la benzine, considérée comme le carbure fondamental de la série aromatique. Dans la théorie atomique, elle est formée de six atomes de carbone et de six atomes d'hydrogène ; elle répond à la formule

$$C^6H^6.$$

On peut, d'après Kékulé, se représenter sa constitution en partant des deux principes suivants :

1° Le carbone est tétratomique ;

2° Les atomes de carbone sont unis entre eux en perdant alternativement une et deux unités d'affinité ou *valences* pour se souder les uns aux autres, ce que l'on peut représenter par la figure 3 :

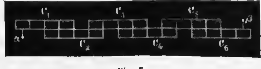


Fig. 3.

S'il en est ainsi, les 6 atomes de carbone laissent en liberté huit unités d'affinité ou *valences*.

Si l'on admet maintenant que cette chaîne ouverte soit tellement disposée que les deux valences extrêmes α et β, qui sont libres, se saturent réciproquement, on aura une chaîne fermée, hexagonale, symétrique, dans laquelle il ne restera plus que six valences à satisfaire :

La saturation a-t-elle lieu par de l'hydrogène, on aura la benzine, comme on le voit dans les figures 4 et 5.



Fig. 4.

Fig. 5.

Remplace-t-on maintenant un de ces atomes d'hydrogène par un atome de carbone tétratomique, il restera trois valences libres qui pourront être satisfaites par de l'hydrogène, ce qui donnera la méthylbenzine, comme l'indiquent les figures 6 et 7.

On voit qu'un atome d'hydrogène (H_1 *fig.* 7) a été remplacé par un atome de carbone et que la saturation de ce dernier a été complétée par 3 atomes d'hydrogène, autrement dit par le radical *méthyle*.

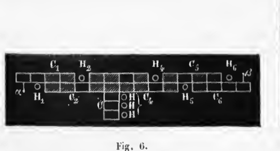


Fig. 6.

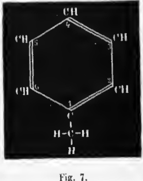


Fig. 7.

Telle est, d'après Fitty et Tollens la méthylbenzine, identique avec le toluène de Deville :

$$C^6H^3 = C^6H^5(CH^3) = \begin{matrix} C^6H^5 \\ | \\ CH^3 \end{matrix}$$

Fait-on une seconde substitution analogue sur l'atome H^2, sur l'atome H^3 ou sur l'atome H^4, on pourra obtenir trois diméthylbenzines isomériques :



Fig. 8 (Ortho).

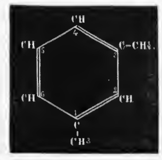


Fig. 9 (Méta).

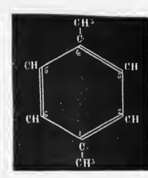


Fig. 10 (Para).

Revenons à la benzine. Au lieu d'y remplacer un atome d'hydrogène par le méthyle, comme dans la figure 7, remplaçons cet atome par de l'éthyle, C^2H^5, nous aurons l'éthylbenzine (fig. 11 et fig. 12), corps qui sera isomérique avec les diméthylbenzines.

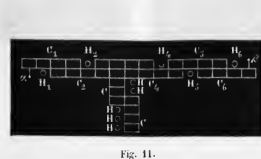


Fig. 11.



Fig. 12.

D'une façon plus générale, dans cette théorie, on admet que les 6 atomes d'hydrogène jouent dans la molécule un rôle identique et on peut se rendre compte des isoméries, non seulement d'après la nature des radicaux substitués mais aussi par les positions relatives des atomes d'hydrogène à chacun desquels peut se substituer soit un autre élément, soit un radical.

Pour les dérivés bisubstitués, le nombre des isoméries est limité à 3 (1 et 2; 1 et 3; 1 et 4), isoméries que l'on distingue par les préfixes ortho, méta et para. On nomme :

Orthodérivés, ceux dans lesquels les atomes d'hydrogène substitués sont réputés voisins l'un de l'autre (fig. 8) ;

Métadérivés, ceux dans lesquels les atomes remplacés sont séparés par un atome d'hydrogène resté intact (fig. 9);

Paradérivés, ceux dans lesquels on les suppose séparés par deux atomes d'hydrogène (fig. 10).

Il est évident que les substitutions qui portent sur 1 et sur 5, sur 1 et sur 6, rentrent respectivement dans les séries méta et ortho, ce qui limite à 3 les isoméries dans les dérivés bisubstitués.

On représente, d'ailleurs, ces dérivés par les formules suivantes :

Benzine . . . . C^6H^6

Méthylbenzine . . . . $C^6H^5(CH^3) = \begin{matrix} C^6H^5 \\ | \\ CH^3 \end{matrix}$

Diméthylbenzines . . . . $C^6H^4(CH^3)^2 = C^6H^4 \left\{ \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \right.$

Ethylbenzine. . . . . $C^6H^5(C^2H^5) = \begin{matrix} C^6H^5 \\ | \\ C^2H^5 \end{matrix}$

Citons encore, comme exemple, la représentation graphique des trois benzines dichlorées :

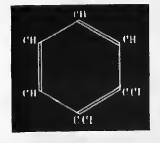


Fig. 13 (Ortho).

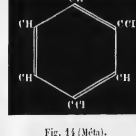


Fig. 14 (Méta).

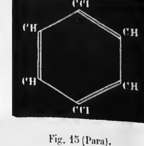


Fig. 15 (Para).

La constitution des autres carbures est représentée d'une manière analogue, en prenant pour point de départ l'atomicité des éléments et la position des atomes, suivant que les chaînes sont continues ou latérales.

Par exemple, dans cette théorie, on prévoit l'existence de huit butylènes isomériques dont la constitution serait exprimée par les formules suivantes :

BUTYLÈNES ISOMÉRIQUES.

<table>
<tr><th>I.
Butylène normal.</th><th>II.
Éthylène diméthylé.</th><th>III.
Éthyle. Vinyle.</th><th>IV.
Propyle. Forménylе</th><th>V.
Méthyle. Forménylе. Éthylé.</th><th>VI.
Isopropyle. Forménylе.</th><th>VII.
Diméthyle. Éthylène.</th><th>VIII.
Propylène. Méthylé.</th></tr>
<tr><td>— CH²
|
CH²
|
CH²
|
— CH²</td><td>CH³
|
CH
||
CH
|
CH³</td><td>CH³
|
CH²
|
CH
||
C²H²</td><td>CH³
|
CH²
|
CH²
|
=CH</td><td>CH³
|
CH²
|
=C
|
CH³</td><td>CH³
|
HC—CH³
|
=CH</td><td>CH³
|
C—CH³
||
CH²</td><td>CH² — CH²
\ /
C
|
CH³</td></tr>
<tr><td>ou</td><td>ou</td><td>ou</td><td>ou</td><td>ou</td><td>ou</td><td>ou</td><td>ou</td></tr>
<tr><td>n (CH²)
(chaine fermée).</td><td>CH (CH³)
||
CH (CH³)</td><td>C²H⁵
|
C²H³</td><td>C³H⁷
|
CH</td><td>C(C²H⁵)
|
CH³</td><td>CH(CH³)²
|
=CH</td><td>C(CH³)²
||
CH²</td><td>— CH²
|
CH²
|
— CH (CH³)</td></tr>
</table>

Mais ce sont là des considérations purement théoriques et l'expérience seule peut dire si le butylène est susceptible d'avoir d'isomères.

Quant aux hypothèses sur lesquelles reposent ces formules, on s'est déjà expliqué sur leur valeur à propos de la constitution des carbures d'hydrogène. Il est inutile d'y revenir ici.

Montrons seulement comment la production de la benzine par l'union de trois molécules d'acétylène permet d'arriver au même but, sans qu'il soit nécessaire de préjuger la constitution des hydrocarbures, constitution qui nous est inconnue, en dehors des notions positives qui sont fournies par la théorie des équivalents.

L'acétylène est un carbure doublement incomplet,

$$C^4H^2\,(-)\,(-),$$

qui peut s'unir directement à l'hydrogène, aux haloïdes, aux hydracides pour compléter sa molécule, et aussi se combiner directement à lui-même pour produire le même résultat :

Hydrure	$C^4H^2(H^2)(H^2) = C^4H^6$
Chlorure	$C^4H^2(Cl^2)(Cl^2) = C^4Cl^6$
Benzine	$C^4H^2(C^4H^2)(C^4H^2) = C^{12}H^6$

Cette dernière molécule se comportera donc, dans beaucoup de circonstances, comme les deux précédentes, c'est-à-dire comme un composé saturé, en temps que dérivé de l'acétylène, ce qui est d'accord avec les propriétés fondamentales de ce carbure.

Mais chaque molécule d'acétylène est incomplète et pourra entrer en réaction pour son propre compte. Avec l'hydrogène, par exemple, la saturation pourra se compléter, ce qui fournira l'hydrure d'hexylène, carbure tout à fait saturé :

$$C^{12}H^6 + 4H^2 = C^4H^4[C^4H^4(C^4H^6)] = C^{12}H^{14}.$$

En outre, les phénomènes de substitution pourront porter tantôt sur une seule molécule d'acétylène, tantôt sur deux molécules, tantôt sur les trois molécules à la fois. Avec le chlore, par exemple, on aura trois benzines dichlorées que l'on représentera ainsi qu'il suit :

Benzines	Orthodichlorée	$C^4H^2(C^4H^2)\,C^4Cl^2)$.
	Métadichlorée.	$C^4H^2(C^4HCl)(C^4HCl)$.
	Paradichlorée.	$C^4HCl(C^4H^2)(C^4HCl)$.

On peut donc exprimer toutes les isoméries dans cette notation de M. Berthelot sans recourir à des hypothèses plus ou moins vraisemblables sur l'atomicité des éléments.

DEUXIÈME PARTIE

DESCRIPTION DES CARBURES D'HYDROGÈNE

CHAPITRE PREMIER

CARBURES A DEUX ÉQUIVALENTS DE CARBONE.

La théorie indique l'existence de deux carbures d'hydrogène à deux équivalents de carbone, le *méthylène* et le *formène*. Le premier n'a pas encore été isolé; le second constitue le gaz des marais, l'un des quatre carbures fondamentaux de M. Berthelot.

MÉTHYLÈNE.

Depuis un demi-siècle, de nombreuses tentatives ont été faites pour isoler le *méthylène*, qui devrait former le premier terme de la série éthylénique.

Dans leur beau Mémoire sur l'*esprit de bois*, Dumas et Péligot parlent du méthylène dans les termes suivants :

« Nous donnons le nom de *méthylène*[1] à un radical dont il est impossible d'éviter la supposition si l'on veut ramener toutes les combinaisons de l'esprit de bois à une théorie commune. Ce radical est un hydrogène carboné, le plus simple de tous; car, par chaque volume, il renfermerait un volume de chacun de ses éléments, ce qui lui assignerait la composition suivante :

4 at.	carbone . . .	153,05	ou bien . .	85,95
4	hydrogène. .	25,00	» . .	14,05
1	méthylène . .	178,05	» . .	100,00

« Le méthylène, l'hydrogène bicarboné et le carbure d'hydrogène de Faraday, seraient donc trois corps isomériques dans lesquels le nombre des atomes élémentaires irait toujours en doublant, le premier renfermant CH, le second C^2H^2, le troisième C^4H^4.

« Nous n'avons pas pu dégager bien exactement le méthylène des matières qui

1. Μέθυ, vin, et ὕλη, bois, c'est-à-dire vin ou liqueur spiritueuse du bois.

vont nous occuper, quoique nous ayons fait à ce sujet quelques expériences sur la décomposition du chlorhydrate de méthylène par le feu ; il est facile de voir que ce gaz a été aperçu par plusieurs chimistes qui ont étudié les gaz formés par la décomposition des matières organiques. Ce sera l'objet de nouvelles recherches[1]. »

Ayant soumis le chlorhydrate de méthylène à l'action de la chaleur dans un tube de porcelaine, Dumas et Péligot ont vu que ce gaz n'était décomposé qu'au rouge cerise ; à cette température, ils ont obtenu, indépendamment de l'acide chlorhydrique et du carbone, un gaz carburé qui agit sur le chlore au soleil et qui exige à la détonation à peu près les 3/2 de son volume d'oxygène, en produisant sensiblement son volume d'acide carbonique : c'est en effet l'équation qui répond au méthylène :

$$\frac{C^2H^2}{4 \text{ vol.}} + \frac{3O^2}{6 \text{ vol.}} = H^2O^2 + \frac{C^2O^4}{4 \text{ vol.}}$$

Mais on remarquera que la détermination n'est pas rigoureuse, de l'aveu même des auteurs, car ils ajoutent : « Il est présumable que dans cette décomposition on parviendra à se procurer le méthylène pur si on peut rencontrer la température convenable. Le gaz que nous avons étudié différait peu du méthylène, quoiqu'il se fût formé un dépôt charbonneux dans le tube de porcelaine[2]. »

Observons d'ailleurs qu'en admettant qu'il puisse se former du méthylène dans la décomposition de l'éther méthylchlorhydrique, il est probable que ce gaz ne résisterait pas à la haute température du rouge cerise.

L'expérience a été reprise avec soin par Perrot, en faisant passer du chlorure de méthyle dans un tube de porcelaine chauffé au rouge sombre ; l'auteur n'a obtenu que du bromure d'éthylène et un mélange de formène et d'oxyde de carbone[3].

Dans son magnifique travail sur *la constitution moléculaire des bases organiques*, le Dr Hofmann a étudié avec soin l'action de la chaleur sur les ammoniaques composées qu'il a découvertes.

Il a vu que l'oxyde de tétréthylammonium se décompose facilement, même à la température de l'eau bouillante, en donnant de l'eau, de l'éthylène et de la triéthylammine :

$$\left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\} AzHO^2 = H^2O^2 + C^4H^4 + Az \left\{\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ C^4H^5 \end{matrix}\right.$$

L'oxyde d'amyltriéthylammonium se décompose encore plus facilement, puisqu'il suffit de concentrer sa dissolution ; il abandonne alors de l'eau, de l'éthylène parfaitement pur, et il reste de la diéthylamylammine.

$$\left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ C^{10}H^{11} \end{matrix}\right\} AzHO^2 = H^2O^2 + C^4H^4 + Az \left\{\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ C^{10}H^{11} \end{matrix}\right.$$

1. *Annales de Chimie et de Physique*, t. LVIII, p. 9, 1835.
2. Loc. cit., p. 29.
3. Même recueil, t. XLIX, p. 94, 1857.

D'une façon plus générale, c'est le radical alcoolique dont l'équivalent est le moins élevé qui tend à se détacher de la molécule sous forme de carbure éthylénique.

D'après ces analogies, l'oxyde de méthyldiéthylamylammine devrait dégager du méthylène, avec formation de diéthylamylammine :

$$\left.\begin{matrix} C^2H^3 \\ (C^4H^5)^2 \\ C^{10}H^{11} \end{matrix}\right\} AzHO^2 = H^2O^2 + C^2H^2 + Az \left\{\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ C^{10}H^{11} \end{matrix}\right.$$

Or, à la distillation, les produits sont de l'eau, de l'éthylène pur et de la méthyléthylamylammine :

$$\left.\begin{matrix} C^2H^3 \\ (C^4H^5)^2 \\ C^{10}H^{11} \end{matrix}\right\} AzHO^2 = H^2O^2 + C^4H^4 + Az \left\{\begin{matrix} C^2H^3 \\ C^4H^5 \\ C^{10}H^{11} \end{matrix}\right.$$

Cette décomposition démontre donc que l'éthylène cède ici la place au méthylène, bien que ce dernier carbure supposé occupe une position inférieure à celui-là dans la classification des carbures éthyléniques.

M. Berthelot a vu que l'éthylsulfite de sodium ou hydréthylosulfate de sodium, décomposé par la potasse fondante, se résout exactement en éthylène, en eau et en sulfite alcalin :

$$C^4H^5NaS^2O^6 + KHO^2 = C^4H^4 + H^2O^2 + S^2KNaO^6.$$

Le forménosulfate de soude, dans les mêmes conditions, devrait se dédoubler en méthylène, en eau et en sulfite alcalin :

$$C^2H^3NaS^2O^6 + KHO^2 = C^2H^2 + H^2O^2 + S^2KNaO^6 ;$$

mais on obtient seulement de l'hydrogène, un carbonate et un sulfite alcalin :

$$C^2H^3NaS^2O^6 + 3KHO^2 = C^2K^2O^6 + S^2KNaO^6 + 3H^2.$$

En diminuant la quantité d'alcali, il se forme du mercaptan méthylique, $C^2H^4S^2$, et dans aucun cas, quelles que soient les proportions relatives des corps réagissants, on ne voit apparaître le méthylène :

« J'ai fait beaucoup d'essais, dit M. Berthelot, pour préparer le méthylène. Mais il n'apparaît ni dans les distillations sèches, ni dans les actions pyrogénées, ni dans les décompositions de l'éther méthylchlorhydrique, ni dans les réactions de l'alcool méthylique et de l'acide sulfurique; il ne se forme point davantage dans l'électrolyse des malonates, réaction qui devrait le fournir à la température ordinaire. Je pense qu'on ne doit guère conserver d'espérance relativement à son existence[1]. »

Ayant fait connaître un procédé pour préparer facilement et en abondance l'acide malonique, j'ai repris avec soin l'électrolyse des malonates alcalins, en me plaçant dans les conditions les plus variées. J'avais été amené à reprendre cette étude, parce que j'avais constaté antérieurement que, l'homologue supérieur de l'acide malonique, l'acide succinique, ne fournissait de l'éthylène, sous l'influence du

1. *Annales de Chimie et de Physique*, t. XIX, p. 431, 1870.

courant, que dans des limites très restreintes d'expérimentation. En effet, lorsque l'on électrolyse une solution alcaline de succinate de sodium, même concentrée, formée de une molécule de sel pour une molécule d'alcali, il ne se dégage pas trace d'éthylène au pôle positif; il en est de même en diminuant de moitié la proportion d'alcali; mais l'éthylène apparaît au pôle positif, dès le début de l'expérience, lorsque l'on opère sur un soluté contenant quatre molécules de sel pour une molécule d'alcali[1]. On a alors :

Réaction fondamentale du courant,

$$C^8H^4Na^2O^8 = \frac{Na^2}{\text{Pôle N}} + \frac{(C^8H^4O^6 + O^2)}{\text{Pôle P,}}$$

Au pôle positif :

$$(C^8H^4O^6 + O^2) = 2C^2O^4 + C^4H^4.$$

En remplaçant le succinate par le malonate de sodium, on devrait avoir semblablement au pôle positif :

$$(C^6H^2O^6 + O^2) = 2C^2O^4 + C^2H^2.$$

Or, quelle que soit la concentration de la solution, quelle que soit son alcalinité, on n'obtient au pôle P qu'un mélange d'oxygène, d'acide carbonique et d'oxyde de carbone, conformément aux équations suivantes :

$$(C^6H^2O^6 + O^2) = H^2O^2 + 3C^2O^2;$$
$$(C^6H^2O^6 + O^2) + O^2 = H^2O^2 + C^2O^4 + 2C^2O^2$$
$$(C^6H^2O^6 + O^2) + 2\,O^2 = H^2O^2 + 2C^2O^4 + C^2O^2$$
$$(C^6H^2O^6 + O^2) + 3\,O^2 = H^2O^2 + 3C^2O^4$$

En résumé, les malonates alcalins, dans aucun cas, ne donnent naissance à un carbure d'hydrogène sous l'influence d'un courant électrique[2].

FORMÈNE.

C^2H^4.

Synonymie : *Gaz des marais.* — *Hydrogène protocarboné.* — *Quadrihydrure de carbone.* — *Hydrure de méthyle.* — *Méthane.*

En équivalents $\left\{ \begin{array}{l} C^2 = 12 \\ H^4 = 4 \end{array} \right.$; total 16. En atomes $\left\{ \begin{array}{l} C = 12. \\ H^4 = 4. \end{array} \right.$; total 16 ... 75, 25 ; total 100

1. Même recueil, t. XIV, p. 208, 1868.
2. Bourgoin, Comptes rendus, t. XC, p. 608, 1880.

HISTORIQUE. — ÉTAT NATUREL.

Le formène ou gaz des marais paraît avoir été signalé, comme un corps distinct, par Volta en 1778.

En 1837, Persoz l'a obtenu méthodiquement en traitant l'acide acétique par un excès d'alcali, sous l'influence de la chaleur ; il a interprété cette réaction en admettant qu'il se formait d'abord de l'acétone, laquelle se dédoublait ensuite en gaz des marais :

$$C^6H^6O^2 + 2KHO^2 = C^2K^2O^6 + 2C^2H^4.$$

En 1840, M. Dumas a donné la véritable explication du phénomène : l'acide acétique se dédouble simplement en formène et en acide carbonique, en présence d'un excès d'alcali :

$$C^4H^3KO^4 + KHO^2 = C^2K^2O^6 + C^2H^4,$$

équation qui revient à la suivante :

$$C^4H^4O^4 = C^2O^4 + C^2H^4.$$

M. Dumas avait en outre précisé, dès 1834, les relations qui existent entre l'acide formique, le formène et le chloroforme. Il a vu que le chlore libre, en attaquant le formène, donnait, comme résultat final, du chlorure de carbone, C^2Cl^4. En 1839, Regnault a obtenu les produits chlorés intermédiaires en prenant pour point de départ l'éther méthylchlorhydrique.

L'histoire de ce gaz a été complétée dans ces dernières années par M. Berthelot. Ce savant a identifié l'éther méthylchlorhydrique avec le formène monochloré, contrairement aux assertions de Kolbe et de Warrentrapp. Il a démontré que sous l'influence de la chaleur, il se transforme en acétylène, en éthylène et en hydrure d'éthylène ; enfin, il l'a obtenu synthétiquement, dès l'année 1855, par la désulfuration, au moyen du cuivre, d'un mélange de sulfure de carbone et d'acide sulfhydrique, ainsi que par la décomposition pyrogénée du formiate de baryte. Ces derniers faits ont déjà été exposés à propos de la synthèse des carbures d'hydrogène.

Le formène a d'abord été recueilli en agitant sous l'eau la vase des marais, où il se produit lentement, par suite de la décomposition des matières organiques ; mais, dans ce cas, il est toujours accompagné d'impuretés, notamment d'azote, d'acide carbonique et parfois d'hydrogène sulfuré.

Il prend spontanément naissance dans les mines de charbon de terre ; mélangé à l'air, il constitue le *grisou*, qui prend facilement feu à l'approche d'une lumière, ce qui détermine ces explosions si redoutées des mineurs.

Il constitue en partie l'air inflammable qui se dégage du sol dans un grand nombre de localités, en Italie, en Chine, aux États-Unis, en Perse, dans l'Asie Mineure, sur les bords de la mer Caspienne, sources inflammables qui ont été signalées par les anciens, et que l'on rencontre même en France, dans le Dauphiné, par exemple (fontaine ardente).

Les volcans de *boue* et *d'air* que l'on observe en Italie, dans les environs de

Modène et de Parme, à Girgenti en Sicile, en Crimée et dans beaucoup d'autres localités, sont des espèces d'éruptions causées par du gaz des marais qui s'est formé au milieu de couches bitumineuses.

Enfin le formène prend parfois naissance au sein de l'économie animale; car sa présence a été constatée parmi les gaz intestinaux, où on le trouve mélangé à de l'azote, à de l'hydrogène, à de l'acide carbonique, à de l'hydrogène sulfuré.

Il prend naissance aux dépens d'un grand nombre de matières organiques.

C'est ainsi que l'alcool méthylique, traité par l'acide iodhydrique en excès, se change en formène :

$$C^2H^4O^2 + 2HI = H^2O^2 + I^2 + C^2H^4;$$

et cette réaction s'applique à tous les dérivés méthyliques, même à la méthylammine et à l'acide cyanhydrique. Le zinc-méthyle le donne à froid en présence de l'eau :

$$C^2H^3Zn + H^2O^2 = ZnHO^2 + C^2H^4.$$

Mais les acétates alcalins permettent de le préparer facilement et en abondance.

M. Dumas l'a d'abord obtenu en chauffant doucement un mélange de 1 partie d'acétate de soude cristallisé et de 3 ou 4 parties de baryte caustique :

« Rien de plus net que cette décomposition; le résidu reste parfaitement blanc. Il ne se dégage pas la moindre trace d'huile ou d'esprit pyroacétique, pas la moindre vapeur, si ce n'est de l'eau pure qui accompagne le gaz[1]. »

Pour procéder économiquement, on mélange 40 parties d'acétate de soude cristallisé avec 40 parties de potasse caustique et 60 parties de chaux vive pulvérisée, cette dernière substance empêchant la potasse de couler et d'attaquer la cornue de verre vert dans laquelle on chauffe le tout. On recueille le gaz sur l'eau ou sur le mercure, en ayant soin de rejeter les premières et les dernières portions (Fig. 16).

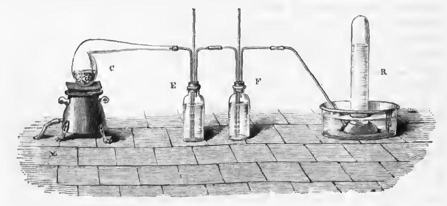


Fig. 16.

Le gaz obtenu n'est pas absolument pur. Ainsi que l'a démontré M. Berthelot, il renferme une petite quantité de produits absorbables par le brome. Il convient

1. Dumas, Mémoire sur les types chimiques, *Ann. de Phys. et de Chimie*, t. LXXIII, p. 93, 1840.

donc, pour le purifier complètement, de le laver à l'eau dans un flacon E, puis de le faire barboter dans un flacon F contenant de l'acide sulfurique concentré.

Pour en faire l'analyse, on opère sa combustion dans un eudiomètre, en présence d'un excès d'oxygène (Fig. 17). Il se produit de l'eau et de l'acide carbonique.

On constate alors qu'un volume de formène consomme exactement 2 volumes d'oxygène pour former son propre volume d'acide carbonique et 2 volumes de vapeur d'eau :

$$\underbrace{C^2H^4}_{4\text{ vol.}} + \underbrace{4O^2}_{8\text{ vol.}} = \underbrace{C^2O^4}_{4\text{ vol.}} + \underbrace{2H^2O^2}_{8\text{ vol.}}$$

Chaque volume de gaz des marais contient 2 volumes d'hydrogène et 1 volume de vapeur de carbone.

On peut vérifier cette composition par le calcul, au moyen des densités :

Demi-densité de la vapeur de carbone.		0,4234
Double densité de l'hydrogène	$(0,6926 \times 2) =$	0,13852
Densité calculée du formène		0,56192
Or, la densité expérimentale est égale à.		0,56

Fig. 17.

L'accord est aussi parfait que possible, d'autant plus que la densité de la vapeur de carbone 0,8468 ne doit être considérée que comme une valeur approximative, car elle a été déduite de l'acide carbonique, densité qui, à la température et sous la pression ordinaire, est nécessairement un peu trop forte. La valeur 0,829, obtenue et partant de la composition synthétique de ce gaz, fondée sur les pesées, est plus exacte. On a alors pour la densité du gaz des marais :

$$0,13852 + 0,4145 = 0,553.$$

La formule C^2H^4, représentant 4 volumes, exprime donc l'équivalent du gaz des marais ; en d'autres termes, dans la théorie des équivalents, il est formé de 2 volumes de vapeurs de carbone et de 8 volumes d'hydrogène, le tout condensé en 4 volumes.

Dans la théorie atomique où le volume représente l'atome, CH^4 exprime la molécule du gaz, 1 volume ou un atome de carbone étant combiné à 4 volumes ou atomes d'hydrogène pour donner seulement 2 volumes.

Le formène est un gaz incolore, légèrement odorant. Il peut être liquéfié, comme les autres gaz, par le procédé de Cailletet. Le modèle suivant (Fig. 18) représente un petit appareil de cours ou de laboratoire destiné à cet usage (Ducretet).

Sa densité, égale à 0,56, est 8 fois plus grande que celle de l'hydrogène. Il est très peu soluble dans l'eau, car celle-ci n'en prend guère que la 25e partie de son volume, tandis que l'alcool absolu en prend environ la moitié de son volume. Voici, du reste, d'après Bunsen et Carius, les coefficients d'absorption pour ces deux liquides, à la température de 15° :

Eau.	0,03909
Alcool absolu.	0,4828

Le formène brûle avec une flamme légèrement jaunâtre, peu éclairante ; lorsque la flamme est bleuâtre, comme l'indiquent quelques auteurs, c'est qu'il contient de l'oxyde de carbone. En brûlant, un équivalent, soit 16 grammes, dégage 213,5 calories, quantité inférieure de 18,5 calories à la chaleur de combustion des éléments du formène, l'hydrogène étant pris à l'état gazeux et le carbone à l'état de diamant. Cette différence, d'ailleurs, représente la chaleur dégagée dans l'union du carbone avec l'hydrogène pour constituer le formène.

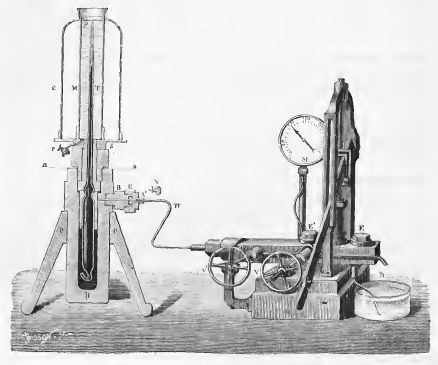


Fig. 18.

Le gaz des marais est un gaz très stable vis-à-vis de la plupart des réactifs, comme le brome, l'acide sulfurique fumant, les métaux alcalins, le permanganate de potassium ; même à chaud, il ne s'altère pas quand on le fait passer dans du chlorure de soufre, du perchlorure de phosphore ou d'antimoine (Dumas), ni dans un mélange d'acides nitrique et sulfurique concentrés et chauds (Kolbe) ; mais il est facilement attaqué par le chlore, comme on le verra plus loin ; c'est une molécule saturée, incapable de s'unir par addition à l'hydrogène, aux haloïdes, aux acides, etc.

Lorsqu'on le fait passer plusieurs fois à travers un tube de porcelaine chauffé à blanc, il dépose du carbone et finit par donner deux fois son volume d'hydrogène (Davy). Sous l'influence de l'étincelle, Bischof a vu qu'il se formait une petite quantité de matières huileuses et empyreumatiques.

M. Berthelot a repris cette étude. Il a démontré que dans un tube chauffé au rouge,

il y avait formation d'acétylène. L'expérience réussit encore mieux au moyen d'une série d'étincelles électriques. A cet effet, on amène par F (Fig. 19) un cou-

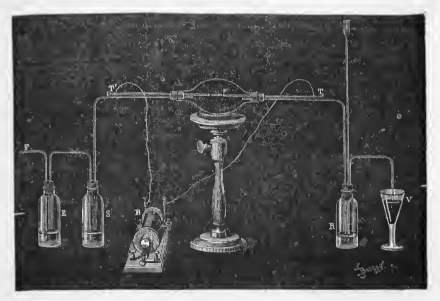


Fig. 19

rant de formène qui se lave dans des flacons E et S, contenant respectivement une solution de potasse caustique et de l'acide sulfurique concentré; puis le gaz passe dans un petit ballon elliptique traversé suivant son grand axe par deux tiges métalliques dont les pointes sont situées en face l'une de l'autre, au centre de l'appareil; une bobine B fournit les deux électricités qui se combinent entre les deux pointes, sous forme d'étincelles. En absorbant l'acétylène à mesure qu'il se produit, au moyen d'une solution ammoniacale de chlorure cuivreux, on peut transformer les 9/10 du formène en acétylène. Enfin, à la chaleur rouge, il y a formation, outre l'acétylène, de quantités appréciables d'éthylène et d'hydrure d'éthylène; en même temps que l'acétylène, et comme conséquence de sa présence, on voit apparaître la benzine, la naphtaline, etc., et finalement, comme dans l'expérience de Davy, du carbone et de l'hydrogène.

DÉRIVÉS CHLORÉS.

On peut mêler le chlore en toute proportion avec le formène sans qu'il y ait d'abord de réaction immédiate; mais à la lumière diffuse, 1 p. de gaz et 3 ou 4 p. de chlore s'attaquent bientôt en produisant une violente explosion; les éprouvettes sont brisées, il se dépose du charbon et il se dégage de l'acide chlorhydrique :

$$C^2H^4 + 2Cl^2 = 4HCl + C^2.$$

Lorsque l'on dilue le mélange avec un gaz inerte, la réaction s'effectue lentement, sans explosion, et il se dépose un liquide huileux qui n'est autre chose que du chloroforme. La réaction est alors très régulière, même au soleil, en prenant soin d'opérer avec deux flacons superposés, le chlore occupant la partie inférieure de l'appareil (Dumas).

M. Dumas n'est pas parvenu à restreindre l'action à mi-chemin, de manière à obtenir du formène monochloré, soit en opérant avec le chlore gazeux, soit en employant comme corps chlorurant le perchlorure de phosphore, le perchlorure d'antimoine ou le chlorure de soufre. Ce problème a été résolu par M. Berthelot. D'autre part, en prenant pour point de départ l'éther chlorhydrique préparé avec l'esprit de bois, Regnault a successivement préparé les formènes bi, tri et quadrichlorés.

I. *Formène monochloré.*

$$C^2H^3Cl.$$

Syn. : *Chlorure de méthyle. — Hydrure de méthyle monochloré. — Éther méthylchlorhydrique.*

Pour l'obtenir synthétiquement, on mélange du chlore et du formène à volumes égaux. Les deux gaz ne réagissent pas dans l'obscurité, ni même à la lumière diffuse, mais il se produit une violente explosion, avec dépôt de carbone, sous l'influence directe des rayons solaires.

Pour avoir une réaction régulière, on opère à la lumière solaire, atténuée par une réflexion irrégulière, comme celle qui se produit sur un mur blanc. Dans ces nouvelles conditions, les deux gaz se combinent rapidement, avec formation d'acide chlorhydrique :

$$C^2H^4 + Cl^2 = HCl + C^2H^3Cl.$$

On ouvre ensuite les flacons sur le mercure, on absorbe l'acide chlorhydrique avec quelques fragments humides de potasse caustique et on agite le résidu avec de l'acide acétique cristallisable, lequel s'empare du formène monochloré ; en chauffant cette dissolution, on en dégage le gaz que l'on recueille alors à l'état de pureté (Berthelot). Ce mode de chloruration s'applique aux autres carbures forméniques gazeux.

MM. Dumas et Péligot l'ont préparé au moyen de l'alcool méthylique et du chlore naissant : on chauffe modérément un mélange de 1 p. d'esprit de bois, 2 p. de sel marin et 3 p. d'acide sulfurique concentré :

$$C^2H^4O^2 + HCl = H^2O^2 + C^2H^3Cl.$$

On arrive au même but en faisant passer un courant d'acide chlorhydrique sec dans une dissolution presque bouillante formée de 1 p. de chlorure de zinc et de 2 p. d'alcool méthylique.

Bunsen l'a obtenu en chauffant une solution sirupeuse d'acide cacodylique avec de l'acide chlorhydrique.

Enfin, il se forme avec facilité, et en abondance, dans la décomposition par la chaleur du chlorhydrate de triméthylamine, lequel est un produit accessoire de

la fabrication du salin de betterave (Vincent). En effet, lorsque l'on chauffe ce sel, il dégage vers 265° un gaz fortement alcalin; on le fait barboter dans de l'acide sulfurique qui retient la triméthylamine, tandis que le chlorure de méthyle traverse le liquide sans subir d'altération[1]. Au-dessus de 300°, toute la matière est décomposée ou sublimée, la principale réaction pouvant être exprimée par l'équation suivante :

$$C^2H^2 (AzH^3) . HCl = C^2H^3Cl + AzH^3.$$

Cette décomposition pyrogénée du chlorhydrate de méthylamine permet de préparer le formène monochloré en grande quantité et à bas prix.

C'est un gaz incolore, d'une odeur éthérée, à saveur légèrement sucrée, d'une densité égale à 1,736. Il n'a d'action ni sur le tournesol, ni sur le nitrate d'argent.

L'eau en dissout environ 4 fois son volume, et l'alcool jusqu'à 35 fois son volume, à la température de 15°. Il brûle avec une flamme légèrement fuligineuse, bordée de vert, en formant de l'eau, de l'acide carbonique et de l'acide chlorhydrique :

$$C^2H^3Cl + 3 O^2 = C^2O^4 + HCl + H^2O^2.$$

La dissolution aqueuse ou alcoolique est attaquée par la potasse caustique, lentement à la température ordinaire, rapidement à 100°, avec formation d'alcool méthylique (Berthelot) :

$$C^2H^3Cl + KHO^2 = KCl + C^2H^4O^2.$$

M. Berthelot l'a liquéfié en le dirigeant dans un mélange réfrigérant de glace et de chlorure de calcium cristallisé (Fig. 20).

Il se condense alors en un liquide mobile, bouillant vers — 23°, sous la pression ordinaire. La tension totale de sa vapeur n'étant, d'après Regnault, que de 367 centimètres de mercure à + 20°, on peut le transporter facilement dans des vases métalliques d'un poids peu considérable.

Le chlorure de méthyle liquide a été utilisé pour obtenir de basses températures. Versé dans un vase ouvert dans lequel on injecte de l'air sec à l'aide d'un soufflet, la température peut s'abaisser jusqu'à — 55°, ce qui permet, par exemple, de solidifier en quelques instants une grande quantité de mercure. Enfin, il a été utilisé comme réactif dans des vases fermés; c'est ainsi qu'il attaque la benzine dès la température ordinaire, plus rapidement à 100°, en produisant du chlorhydrate de monométhylaniline, etc.

Lorsque l'on fait passer le formène monochloré dans un tube chauffé au rouge vif, sa décomposition est complexe; en même temps qu'il se dégage de l'acide chlorhydrique, il se dépose du charbon et il se fait des gaz absorbables par le brome qui ne paraissent contenir à aucun moment du méthylène.

Dirigé à chaud sur de la chaux potassée, il se dédouble en formiate, chlorure et hydrogène :

$$C^2H^3Cl + 2KHO^2 = KCl + C^2H^3KO^4 + H^2.$$

1. Vincent, Comptes rendus, t. LXXXIV, p. 1139, et t. LXXXV, p. 667, 1877.

Mais sa propriété caractéristique, c'est de servir d'intermédiaire pour transformer le gaz des marais en alcool méthylique, par une sorte d'oxydation indirecte :

$$C^2H^4 + O^2 = C^2H^4O^2,$$

réaction qui doit être interprétée comme une substitution de l'hydrogène par un égal volume de vapeur d'eau dans la molécule du carbure :

Formène	$C^2H^4 = C^2H^2\,(H^2)$
— monochloré.	$C^2H^3Cl = C^2H^2\,(HCl)$
Alcool méthylique.	$C^2H^4O^2 = C^2H^2\,(H^2O^2)$.

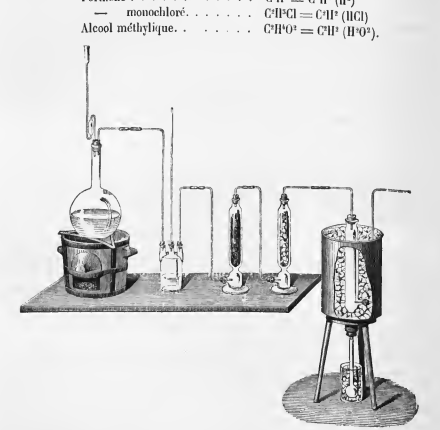


Fig. 20.

Ce qui fait l'importance de cette méthode, c'est qu'elle est applicable à tous les carbures forméniques.

II. *Formène dichloré.*

$C^2H^2Cl^2$.

Syn. : *Éther méthylchlorhydrique chloré. — Chlorure de méthyle chloré. — Chlorure de méthylène.*

Ce corps, qui doit prendre naissance directement par l'action du chlore sur le

formène dans des conditions ménagées, a été obtenu indirectement par Regnault en prenant pour point de départ le composé précédent.

Chose curieuse, le formène monochloré est plus difficilement attaqué par le chlore que son homologue supérieur, l'éther éthylchlorhydrique. L'action est nulle à la lumière diffuse, elle s'établit rapidement au soleil. Seulement, comme le produit de la réaction est très volatil, il faut amener les gaz dans un matras refroidi par un mélange réfrigérant.

On l'a aussi obtenu par l'action du chlore sur l'iodure de méthylène et par celle du zinc ou de l'ammoniaque sur le chloroforme (Perkin) en solution alcoolique.

Le chlorure de méthyle chloré est très volatil, car il bout à 30°,5 (Regnault); à 40-42° d'après Perkin; son odeur vive, non désagréable, rappelle celle de la liqueur des Hollandais; sa densité à 18° est égale à 1,344 d'après Regnault; à 1,36 à zéro (Perkin). Il est extrêmement peu soluble dans l'eau.

Traité par une solution alcoolique de potasse, il ne donne lieu qu'à une réaction insignifiante et distille ensuite presque sans altération.

L'action du chlore sur l'éther chlorhydrique ne se borne pas à la substitution de un équivalent d'hydrogène par un équivalent de chlore : un deuxième équivalent d'hydrogène peut être éliminé dans les mêmes conditions, ce qui donne naissance à un liquide extrêmement important, le chloroforme :

$$C^2H^2Cl^2 + Cl^2 = C^2HCl^3 + HCl.$$

III. *Chloroforme.*

C^2HCl^3.

Syn. : *Éther méthylchlorhydrique bichloré. — Formène trichloré. — Chlorure de méthyle bichloré. — Méthane trichloré.*

HISTORIQUE.

Le chloroforme a été découvert à la même époque, en France par Soubeiran, et en Allemagne par Liebig (1831).

Soubeiran l'a obtenu en examinant l'action du chlorure de chaux sur l'alcool ; mais l'analyse qu'il en donne est fautive, car il assigne à ce corps la formule $C^4H^4Cl^4$, qui représente, dit-il, une combinaison de chlore et d'hydrogène percarboné contenant deux fois plus de chlore que la liqueur des Hollandais, d'où le nom d'*éther bichlorique* qu'il lui impose[1].

Liebig, qui a d'abord préparé le chloroforme en attaquant le chloral par les alcalis, n'est guère plus heureux ; car il admet que dans cette décomposition il se produit de l'acide formique et un composé éthéré qui est un nouveau chlorure de carbone :

« En faisant passer du chlore dans l'alcool absolu, celui-ci s'est changé en une

1. *Annales de Chimie et de Physique*, t. XLVIII, p. 157, 1831.

masse blanche cristalline, hydrate d'une combinaison nouvelle formée de carbone, de chlore et d'oxygène, que j'appellerai provisoirement *chloral*...... Les alcalis anhydres ne décomposent pas le chloral, mais avec le concours de l'eau, il est transformé en acide formique et en un *nouveau chlorure de carbone*, lequel se produit aussi en grande quantité en distillant l'alcool avec du chlorure de chaux[1]. »

Toutefois, à l'analyse, Liebig a obtenu une petite quantité d'eau, mais il pense qu'elle préexiste dans l'appareil à combustion, de telle sorte qu'il admet que son chlorure de carbone est formé de 2 atomes de carbone et de 5 atomes de chlore, ce qui conduit, en équivalents, à la formule C^4Cl^5 [2]. Cette composition est inconciliable avec la densité de vapeur, qui est égale à 4,2 et non à 6,9, comme le veut la formule précédente.

Guidé par cette dernière considération, M. Dumas a repris l'analyse du chloroforme, et il a obtenu les chiffres suivants :

				Théorie.
Carbone . . .	10,08 . . .	10,40 . . .	10,29 . . .	10,24
Hydrogène . .	0,84 . . .	0,92 . . .	0,97 . . .	0,83
Chlore	89,08 . . .	88,68 . . .	88,78 . . .	88,93

Ces chiffres s'accordent, ainsi que la densité de vapeur, avec la formule C^2HCl^3

« Cette formule, dit M. Dumas, correspond à un chlorure d'hydrogène carboné qui est l'équivalent de l'acide formique anhydre. En conséquence, on a fait bouillir une dissolution de potasse avec ce corps : il s'est produit du chlorure de potassium et du formiate de potasse.... c'est ce qui m'engage à le désigner sous le nom de *chloroforme*[3]. »

En étudiant le chloroforme obtenu par l'action du chlore sur l'éther méthylchlorhydrique, Regnault est arrivé exactement aux mêmes conclusions, car il a trouvé 4,116 pour la densité gazeuse, et les mêmes proportions de carbone et d'hydrogène que celles qui sont relatées plus haut. Il précise nettement la nature de cette substance de la manière suivante :

« Le chloroforme appartient à la série du méthylène ; il dérive de l'éther hydrochlorique de l'esprit de bois d'une manière très simple, par la substitution de quatre atomes de chlore (deux équivalents) à quatre atomes d'hydrogène[4]. »

Depuis que sa composition a été définitivement connue, le chloroforme a été l'objet d'un grand nombre de recherches faites notamment par Chautard, Bonnet, Huraut, Kay, Hofmann, Williamson, Béchamp, etc.

Ses propriétés anesthésiques, qui lui donnent une si grande importance, ont été signalées d'abord par Flourens, et son introduction dans la thérapeutique est due à Simpson, d'Edimbourg (1847). Le chlorure de méthyle chloré jouit de propriétés analogues, mais sa grande volatilité, jointe à sa préparation difficile, l'a fait abandonner par les chirurgiens. Il est digne de remarque que la singulière action que

1. *Annales de Physique et Chimie*, t. XLVIII, p. 223 (Extrait d'une lettre de Liebig à Gay-Lussac sur la décomposition de l'alcool par le chlore.
2. Loc. cit., t. XLIX, p. 169, 1832.
3. *Annales de Chimie et de Physique*, t. LVI, p. 115, 1834.
4. *Loc. cit.*, t. LXXI, p. 382, 1839.

ces deux corps exercent sur l'économie a été attribuée au gaz des marais lui-même à la fin du siècle dernier[1].

PRÉPARATION

Le chloroforme prend naissance dans une foule de réactions : on peut l'obtenir par l'action du chlore sur le gaz des marais (Dumas) ou sur l'éther méthylchlorhydrique (Regnault) ; par l'action des alcalis hydratés sur le chloral (Liebig) ; par la réaction du chlorure de chaux sur l'alcool (Soubeiran, Liebig) ; par la décomposition des trichloracétates alcalins (Dumas) ; par la distillation de l'esprit de bois, de l'acétate de potasse, de l'acétone, de l'essence de térébenthine et autres huiles essentielles avec le chlorure de chaux (Chautard) ; par l'action du cyanure de potassium sur l'acide trichloracétique (Bourgoin) ; par l'action d'un courant de chlore dans une dissolution alcoolique de potasse, etc.

Le procédé de préparation le plus avantageux est celui qui a été indiqué par Soubeiran. On prend :

Chlorure de chaux sec	10	kilog.
Chaux éteinte	3	—
Eau	60	—
Alcool.	2	—

On délaye dans l'eau le chlorure et la chaux ; on introduit le lait calcaire dans un alambic assez spacieux pour qu'il n'occupe que le tiers de la capacité ; puis on ajoute l'alcool, on lute avec soin les jointures et on chauffe vivement au feu de bois. Dès que la température atteint 80°, ce qui arrive lorsque la chaleur gagne le col du chapiteau, on retire le feu : la distillation marche rapidement et se termine pour ainsi dire d'elle-même. Toutefois, vers la fin de l'opération il faut chauffer de nouveau pour terminer la distillation, qui doit fournir trois litres au maximum de produit liquide ; ce dernier, fortement agité avec de l'eau, se sépare en deux couches, l'inférieure, légèrement jaunâtre, étant du chloroforme, mêlé d'alcool et de plusieurs dérivés chlorés.

Après 24 heures de repos, on sépare cette couche par décantation ; on la lave une première fois avec de l'eau, puis avec une dissolution faible de carbonate de soude, et on la rectifie au bain-marie, de manière à ne pas pousser l'opération jusqu'au bout, dernière précaution indispensable, afin de laisser dans le récipient la majeure partie des dérivés chlorés peu volatils.

Il ne faut pas remplacer l'alcool éthylique par l'esprit de bois, car le chloroforme renfermerait alors une huile chlorée particulière qui lui donnerait une odeur désagréable (Soubeiran et Mialhe).

Pour préparer industriellement le chloroforme, on prend :

Alcool ordinaire.	5	parties
Chaux.	10	—
Chlorure de chaux	20	—
Eau	80	—

1. Beddoës, *Sur l'emploi des airs factices dans la médecine.* London, 1796.

On délaye le chlorure de chaux, la chaux préalablement éteinte, avec les liquides dans un vase distillatoire en cuivre de grandes dimensions et muni d'un agitateur (fig. 21).

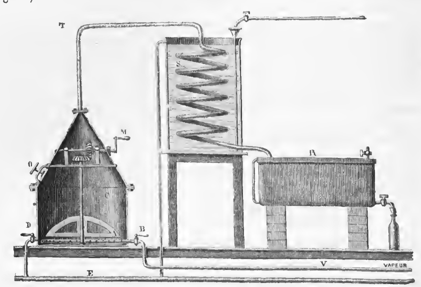


Fig. 21.

On chauffe ensuite graduellement le mélange, en ayant soin d'agiter la masse e d'y amener de la vapeur d'eau à l'aide d'un tube latéral V. Dès que la réaction commence, on ferme le robinet B, et une partie du liquide distille spontanément. Lorsque la réaction se ralentit, on introduit une nouvelle dose du mélange et on opère comme précédemment. On renouvelle cette manœuvre jusqu'à ce que le vase distillatoire soit suffisamment rempli. En dernier lieu, on distille tant que le produit précipite par l'eau.

Ainsi obtenu, le chloroforme est impur; on le rectifie une première fois, puis on l'agite fortement dans des vases métalliques suspendus, d'abord avec de l'acide sulfurique, puis avec de l'eau.

Pour l'avoir suffisamment pur pour l'usage médical, il convient de l'agiter avec une lessive de soude pendant quatre ou cinq jours, d'additionner ce mélange d'huile d'œillette et de distiller cette mixture, de manière à recueillir les 9/10 du chloroforme primitivement employé.

Si l'on veut l'avoir tout à fait pur, il faut le dessécher sur du chlorure de calcium fondu et le rectifier une dernière fois.

Dans cette méthode de purification, l'addition du corps gras a pour but de paralyser l'action de l'alcali pendant la distillation.

Le chloroforme pur bout à 60°8 — 61°. Il ne doit ni se troubler par l'eau ou par une solution de nitrate d'argent, ni altérer la teinture de tournesol, ni se colorer sous l'influence de l'acide sulfurique ou de la potasse, caractères qui impliquent l'absence de l'alcool, de l'acide chlorhydrique, de l'aldéhyde, etc. Enfin son odeur

doit être suave et agréable ; en outre, il ne doit laisser aucune odeur étrangère lorsqu'on l'évapore rapidement sur une feuille de papier blanc.

Quant à la théorie de sa préparation, en prenant pour point de départ l'alcool éthylique, elle est assez complexe, le chlorure de chaux pouvant jouer à la fois le rôle d'un chlorurant et d'un oxydant dont l'action est assez mal définie.

Quelques chimistes admettent que l'alcool s'oxyde d'abord, avec dédoublement de sa molécule en gaz des marais et en acide formique :

$$C^4H^6O^2 + O^2 = C^2H^4 + C^2H^2O^4.$$

A son tour, le formène à l'état naissant est attaqué par le chlore, qui le transforme en formène trichloré :

$$C^2H^4 + 3Cl^2 = 3HCl + C^2HCl^3.$$

L'hydracide est saturé par la chaux.

D'autre part, en réagissant sur l'acide formique, le chlore le change en acide chlorhydrique, deuxième phase exprimée par l'équation suivante :

$$C^2H^2O^4 + Cl^2 = C^2O^4 + 2HCl.$$

On admet que cette deuxième réaction est l'origine du dégagement d'acide carbonique que l'on observe et qui rend la préparation difficile, lorsque l'on ne suit pas les prescriptions minutieuses qui ont été signalées plus haut.

Voici une autre explication plus satisfaisante.

Sous l'influence du chlorure de chaux, l'alcool se change d'abord en aldéhyde par déshydrogénation :

$$1^\circ \quad C^4H^6O^2 + Cl^2 = 2HCl + C^4H^4O^2.$$

L'aldéhyde se chlorure à son tour pour donner du chloral, lequel, sous l'influence de l'alcali, se change en chloroforme et en acide formique :

$$2^\circ \quad C^4H^4O^2 + 3Cl^2 = C^4HCl^3O^2 + 3HCl ;$$
$$3^\circ \quad C^4HCl^3O^2 + CaHO^2 = C^2HCl^3 + C^2HCaO^4.$$

On peut admettre qu'une partie du formiate, en s'oxydant, se transforme partie en carbonate, partie en acide carbonique libre qui boursoufle la masse, d'où la nécessité de se servir de vases distillatoires de grandes dimensions.

Pour M. Béchamp, il ne se dégage pas d'acide carbonique, ni même d'oxygène, si l'opération est bien conduite ;

« Le chloroforme se produit sans dégagement de gaz : le boursouflement est dû exclusivement au chloroforme qui se trouve dans un milieu dont la température est plus élevée que son point d'ébullition, et grâce à sa tension de vapeur. Le dégagement gazeux (oxygène) ne commence que lorsqu'il a complètement distillé et que la température s'élève pour atteindre celle qui est nécessaire pour faire bouillir le mélange de chlorure de chaux et d'eau[1]. »

1. Comptes rendus, t. LXLI, p. 771, 1880.

PROPRIÉTÉS.

Le chloroforme est un liquide incolore, mobile, d'une odeur éthérée suave et caractéristique, d'une saveur piquante et sucrée.

Sa densité est égale à 1,491 à 17° (Regnault), à 1,48 à 18° (Liebig). Il bout à 60°,8 (Liebig), à 61° (Regnault). Sa densité de vapeur est égale à 4,2 (Regnault) ; un litre d'air à 20° en contient environ un gramme, et près de 2 grammes à la température de 30°.

Il est extrêmement peu soluble dans l'eau (environ 1/100), qu'il ne doit pas louchir, ce qui indiquerait la présence de l'alcool. Par contre, il est soluble en toute proportion dans l'alcool et dans l'éther. Il dissout l'iode, le phosphore, le soufre, les corps gras, la plupart des résines, beaucoup d'alcaloïdes, et, en général, les matières organiques riches en carbone. C'est le meilleur dissolvant du caoutchouc.

Il n'altère pas les réactifs colorés et doit rester sans action immédiate sur le nitrate d'argent.

Malgré sa grande volatilité, il ne s'enflamme pas au contact d'un corps en ignition ; néanmoins, lorsque l'on dirige un bec de Bunsen à sa surface, il brûle avec une flamme rougeâtre, non bordée de vert, en dégageant des vapeurs fuligineuses mêlées d'acide chlorhydrique.

Lorsqu'il traverse un tube chauffé au rouge, il se décompose en carbone, chlore et acide chlorhydrique, le tout accommagné d'une petite quantité de benzine perchlorée ; la réaction principale est donc exprimée par l'équation suivante :

$$C^2HCl^3 = C^2 + HCl + Cl^2.$$

Cette réaction a été utilisée pour la recherche du chloroforme dans les expertises toxicologiques. A cet effet, on délaye les matières suspectes dans de l'eau ; le mélange étant maintenu tiède, on y fait barboter un courant d'air qui se charge des

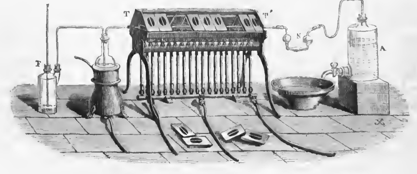


Fig. 22.

vapeurs de chloroforme ; on fait passer ces dernières, au moyen d'un aspirateur A, dans un tube chauffé au rouge (Fig. 22).

L'acide chlorhydrique est arrêté dans un tube à boules N contenant une solution acide de nitrate d'argent.

Les propriétés chimiques du chloroforme sont très remarquables. Voici les principales.

Dirigé sur du cuivre chauffé au rouge, le chloroforme engendre de l'acétylène (Berthelot) :

$$2C^2HCl^3 + 6Cu^2 - 6Cu^2Cl = (C^2H)^2 = C^4H^2.$$

Le chlore libre enlève son hydrogène et le transforme en chlorure de carbone :

$$C^2HCl^3 + Cl^2 = HCl + C^2Cl^4.$$

L'hydrogène peut être remplacé par une molécule nitreuse, ce qui donne du formène trichloronitré ou chloropicrine,

$$C^2 (AzO^4) Cl^3,$$

huile irritante qui prend naissance dans l'action du chlorure de chaux sur un grand nombre de composés nitrés (Stenhouse), et que l'on obtient d'ailleurs directement en attaquant le chloroforme par de l'acide nitrique chargé de vapeurs nitreuses (Mills).

Mélangé avec une solution alcoolique de potasse caustique, le chloroforme détermine une vive réaction ; il se forme du chlorure de potassium et un formiate alcalin (Dumas) :

$$C^2HCl^3 + 4KHO^2 = C^2HKO^4 + 3KCl + 2H^2O^2.$$

D'après Friedel et Silva, le chlorure d'iode, en réagissant sur le chloroforme, ne produit pas de chloroiodure de carbone comme on devait s'y attendre, mais bien du formène perchloré :

$$C^2HCl^3 + 2ClI = C^2Cl^4 + HCl + I^2.$$

Toutefois, on peut admettre que le corps cherché se forme transitoirement :

$$C^2HCl^3 + ClI = C^2ICl^3 + HCl$$
$$C^2ICl^3 + ClI = C^2Cl^4 + I^2.$$

Quoi qu'il en soit, en vase clos et vers 170°, le brome remplace facilement l'hydrogène pour donner naissance à un chlorobromure de carbone, C^2BrCl^3, liquide limpide qui distille un peu au-dessus de 100° et qui s'altère à la lumière en répandant une légère odeur de brome.

On peut distiller le chloroforme sur du potassium sans qu'il se produise de réaction, mais ce métal fait explosion quand on le chauffe dans sa vapeur. Il n'est pas attaqué par le sodium, même à 200° en tubes scellés.

Avec une dissolution alcoolique et bouillante d'éthylate de sodium, Kay a obtenu un corps éthéré qui répond à la formule suivante :

$$C^2H (C^4H^5O^2)^3,$$

et qui se forme en vertu de l'équation suivante :

$$C^2HCl^3 + 3(C^4H^5NaO^2 = 3NaCl + C^2H (C^4H^5O^2)^3.$$

Distillé avec du perchlorure de phosphore, cet éther donne naissance à un liquide pesant qui possède l'odeur du chloroforme[1].

En répétant la belle expérience de M. Cloëz, qui permet de transformer le chloroforme en acide cyanhydrique sous l'influence de l'ammoniaque,

$$C^2HCl^3 + AzH^3 = 3HCl + C^2HAz,$$

Hofmann a eu l'idée de remplacer l'alcali par plusieurs monamines primaires. Il a vu que l'aniline, l'éthylammine, l'amylammine, etc., réagissaient vivement sur le chloroforme en donnant des dérivés isomériques avec les anciens nitryles de Dumas, Malaguti et Leblanc. C'est ainsi qu'avec l'amylammine, on obtient le cyanure d'amyle,

$$C^{10}H^{13}Az + C^2HCl^3 - 3HCl = C^2Az,C^{10}H^{11},$$

corps qui se scinde en amylammine et en acide formique sous l'influence de l'acide chlorhydrique (Hofmann), tandis que le nitryle correspondant se dédouble en ammoniaque et en acide amylique. Ces homologues de l'acide cyanhydrique s'obtiennent également en faisant réagir les iodures alcooliques sur le cyanure d'argent (E. Meyer. — A. Gautier). Ils prennent même naissance, en petite quantité, dans la production des nitryles par la distillation des sulfométhylate, sulfoéthylate, sulfamylate de potassium, etc., avec le cyanure de potassium.

D'après ce qui précède, on voit que la molécule chloroformique se prête à des réactions variées. Elle n'est pas d'ailleurs d'une très grande stabilité. En effet, du chloroforme parfaitement pur finit par devenir acide avec le temps et peut même prendre une odeur suffocante, altération qui est surtout marquée sous l'influence des rayons solaires. Il y a dans ce cas formation de gaz chloroxycarbonique, probablement d'après l'équation suivante :

$$C^2HCl^3 + O^2 = HCl + C^2O^2Cl^2.$$

Ce qui semble confirmer cette interprétation, c'est que si l'on fait circuler lentement, dans un appareil *à effluve*, de l'air saturé de vapeurs de chloroforme, on obtient du phosgène en abondance; on arrive même directement au même résultat avec de l'air simplement ozonisé (Regnault et Roux[2]).

La conclusion que l'on peut tirer de ces observations, c'est qu'il faut, autant que possible, conserver le chloroforme à l'abri de la lumière, remarque qui s'applique, du reste, à un grand nombre de dérivés halogénés des carbures d'hydrogène.

Formène quadrichloré.

$$C^2Cl^4.$$

Syn. : *Ancien dichlorure de carbone. — Tétrachlorure ou perchlorure de carbone. Chlorure de méthyle perchloré. — Éther chlorhydrique perchloré.*

Ce corps a été découvert par Regnault en étudiant l'action du chlore sur le chlo-

1. Kay, *Annalen der Chemie und Pharmacie.*, t. XCII, p. 246, 1844
2. *Bulletin de l'Académie de médecine*, t. XI, p. 290, 1882.

roforme. L'attaque est difficile, même au soleil. Pour que l'expérience réussisse, on dispose au soleil une cornue tubulée, munie d'un récipient, et contenant du chloroforme que l'on chauffe dans un courant de chlore; on cohobe le liquide plusieurs fois de suite, tant qu'il se dégage de l'acide chlorhydrique. Le liquide est ensuite agité avec du mercure pour lui enlever le chlore dissous, puis soumis à la distillation.

Il peut prendre naissance, dans des conditions variées, aux dépens du sulfure de carbone :

$$C^2S^4 + 4Cl^2 = C^2Cl^4 + 2S^2Cl^2.$$

La substitution s'accomplit même à la température ordinaire. En effet, si on verse quelques gouttes de sulfure de carbone dans un flacon rempli de chlore sec et bien bouché, le gaz disparaît peu à peu avec production d'un liquide rouge, formé de tétrachlorure de carbone et de chlorure de soufre, mélange que l'on peut séparer par la distillation en présence de la potasse caustique. Pour que cette expérience réussisse, il faut que les deux gaz soient parfaitement secs. Afin d'obtenir un rendement plus considérable, Kolbe conseille de faire passer le chlore, saturé de sulfure de carbone, à travers un tube chauffé au rouge, et contenant des fragments de porcelaine; le liquide condensé, jaunâtre, est agité avec une lessive de potasse, puis distillé; on enlève l'excès de sulfure par la potasse[1]. Geuther préfère transformer l'excès de sulfure en xanthate de potassium, séparer le perchlorure au moyen de l'eau et le purifier par des lavages[2].

Hofmann a proposé d'attaquer le sulfure de carbone par la pentachlorure d'antimoine :

$$C^2S^4 + 2SbCl^5 = C^2Cl^4 + 2SbCl^3 + 2S^2.$$

Le rendement est satisfaisant lorsque l'on mélange le réactif avec un excès de sulfure de carbone et que l'on fait passer un courant de chlore dans le liquide bouillant.

M. Muller a utilisé la méthode qu'il a fait connaître pour substituer le chlore à l'hydrogène dans les substances organiques. On dissout de l'iode dans du sulfure de carbone et on fait passer dans la dissolution un courant de chlore, jusqu'à ce qu'il commence à se déposer des cristaux de chlorure d'iode. On fait alors digérer la liqueur avec un excès de soude, afin de faire passer le perchlorure de soufre à l'état de protochlorure, puis on sépare le tétrachlorure par distillation fractionnée; on opère la purification par l'eau, par une solution alcaline ou par un lait de chaux, et on distille de nouveau. Une petite quantité d'iode permet d'opérer la chloruration d'une quantité considérable de sulfure de carbone.

En substituant le brome à l'iode, on arrive au même résultat.

Le chlore, en réagissant sur l'iode, forme du chlorure d'iode qui se décompose au fur et à mesure de sa formation; l'iode se trouve régénéré et constamment apte à s'unir de nouveau au chlore. D'ailleurs, le trichlorure d'iode, ajouté directement, détermine à froid une vive réaction : il se produit un liquide brun renfer-

1. *Annalen der Chemie und Pharm.*, t. XLV, p. 41, et t. LIV, p. 146.
2. Même recueil, t. CVII, p. 212.

mant du chlorure de soufre, du percholure de carbone et une combinaison cristallisable de chlorure de soufre et de chlorure d'iode [1].

Le formène quadrichloré est un liquide incolore qui n'a plus l'odeur suave des dérivés chlorés qui le précèdent, odeur rappelant celle du sesquichlorure de Faraday.

La densité est égale à 1,599 (Regnault); il bout à 78° (Regnault). I. Pierre indique 78°,1 pour son point d'ébullition, sous la pression de 0,7485, et 1,6298 pour sa densité à zéro.

Sa densité de vapeur a été trouvée égale à 5,415 par Regnault, 5,24 à 5,35 par I. Pierre. Théorie :

$$\frac{0{,}842+2+2{,}442+8}{4}=5{,}5.$$

Il peut être distillé avec le sulfhydrate de sulfure de potassium sans subir la moindre altération. On sait que dans de telles conditions, son homologue supérieur, C^4H^6, se transforme en éthylène perchloré; bref, le chlorure C^2Cl^2, qui correspond au méthylène, ne prend pas naissance dans cette réaction.

Sous l'influence de la chaleur, il subit une décomposition remarquable : il perd une partie de son chlore et se résout en plusieurs chlorures de carbone dont la nature et les proportions sont différentes suivant la température à laquelle on opère. En effet, au rouge vif, on obtient principalement du sesquichlorure, surtout si l'on a soin d'introduire dans le tube des fragments de verre et si l'on fait repasser plusieurs fois la vapeur en sens inverse ; en même temps il se forme toujours une certaine quantité d'éthylène perchloré, par suite de la séparation d'une partie du chlore sous l'influence de la chaleur :

$$2C^2Cl^4 = C^4Cl^6 + Cl^2;\ C^4Cl^6 = C^4Cl^4 + Cl^2.$$

A une température plus élevée, on obtient de petits cristaux soyeux de chlorure de Julin.

Mélangé à de l'hydrogène, si on le fait passer dans un tube chauffé au rouge et rempli de pierre ponce, il régénère du gaz des marais et une petite quantité d'éthylène (Berthelot). Au rouge naissant, avec l'hydrogène sulfuré, il se transforme en acide chlorhydrique et en sulfochlorure de carbone (Kolbe).

Une solution aqueuse de potasse caustique est sans action sur lui ; une solution alcoolique réagit lentement, avec formation de chlorure et de carbonate alcalins. A 100°, en vase clos et au bout d'une semaine, un peu d'éthylène est mis en liberté.

Chauffé avec de l'iodure de potassium et de l'eau, il fournit un mélange d'acide carbonique, d'oxyde de carbone et d'hydrogène.

Traité par le zinc et l'acide chlorydrique en solution étendue, il donne de l'acide chlorhydrique, du chloroforme et du chlorure de méthyle chloré (Geuther).

Enfin, d'après Regnault, il peut même régénérer régulièrement le gaz des marais. Il suffit, en effet, de le placer dans une fiole à fond plat avec de l'alcool ordinaire et d'y introduire de l'amalgame de potassium. On met la fiole en communi-

1. R. Weber, *Poggendorff's Annalen*, t. CXXVIII, p. 459, et *Zeitschrift für Chemie* nouv. série, t. II, p. 626.

cation avec deux tubes en u, dont le premier est maintenu à la température de 30° et le second refroidi à l'aide d'un mélange réfrigérant. Ces deux tubes sont suivis d'un appareil à boules rempli d'eau et d'un tube qui conduit les gaz sur une cuve à eau. Dès que l'on chauffe légèrement la fiole, le tétrachlorure est attaqué avec formation de chlorure de potassium et de potasse caustique. A la fin de l'expérience, dans le premier tube, on trouve surtout du chloroforme; dans le second, du chlorure de méthyle chloré; l'eau de l'appareil à boules condense du chlorure de méthyle que l'on pourrait d'ailleurs recueillir à l'état liquide au-dessous de 25°, tandis que l'on recueille sur la cuve un gaz qui n'est autre chose que du gaz des marais.

Il est digne de remarque que cette substitution inverse ne réussit pas sur les dérivés chlorés de l'hydrure d'éthylène.

En résumé, on voit, d'après tout ce qui précède, que le chlore enlève successivement au formène son hydrogène pour produire une série de produits chlorosubstitués dont les points d'ébullition et les densités augmentent graduellement à mesure que la substitution est plus complète, comme on peut le voir ci-après :

			Ébullition	Densités
Formène		C^2H^4	Gaz	—
—	monochloré	C^2H^3Cl	— 23°.	—
—	dichloré	$C^2H^2Cl^2$	+ 30°5	1.34
—	trichloré	C^2HCl^3	+ 60°8	1.49
—	quadrichloré	C^2Cl^4	+ 78°	1.63

Ces produits de substitution sont importants, car ils permettent d'effectuer la synthèse de l'alcool méthylique en partant du gaz des marais ou mieux de l'éther méthylchlorhydrique, et celle de l'acide formique en prenant pour point de départ le chloroforme.

DÉRIVÉS BROMÉS.

Le formène donne avec le brome, ordinairement par voie indirecte, les composés suivants :

			Ébullition	Densités
Formène	monobromé	C^2H^3Br	13°	1.66
—	bibromé	$C^2H^2Br^2$	80-82°	2,08
—	tribromé	C^2HBr^3	152°	2.90
—	tétrabromé	C^2Br^4	»	»

L'histoire de ces corps est encore incomplète.

I. *Formène monobromé.*

C^2H^3Br.

Syn. : *Éther méthylbromhydrique. — Bromure de méthyle. — Hydrure de méthyle monobromé.*

Pour préparer ce corps, on dissout avec précaution, par petites parties, à une température de 5 à 6° au-dessous de zéro, 30 parties de brome dans 200 parties

d'alcool méthylique. On introduit le mélange dans une cornue tubulée et on y ajoute, toujours au-dessous de zéro, sept parties de phosphore coupé en petits morceaux. On chauffe au bain-marie, en ayant soin d'aller avec beaucoup de lenteur, car, vers 7 à 8°, la réaction commence et la température s'élève assez pour que le phosphore entre en fusion; on refroidit la cornue, puis on décante. On introduit le liquide légèrement jaunâtre dans une nouvelle cornue tubulée munie d'un condensateur, et on conduit la distillation avec le plus grand soin, afin d'éviter les soubresauts.

Le produit distillé est lavé avec de l'eau très froide : le bromure de méthyle se dépose sous forme de gouttelettes oléagineuses; on le lave d'abord avec de l'eau légèrement alcalisée, puis avec de l'eau distillée, en ayant soin d'opérer tous ces lavages au voisinage de zéro. On fait digérer le produit avec du chlorure de calcium desséché, dans une petite fiole préalablement refroidie et on distille, au bain-marie entre 20 et 25°, de manière à recueillir le liquide dans un petit récipient refroidi et contenant du chlorure de calcium fondu. On répète une seconde fois cette petite manipulation, en ne dépassant pas la température de 20°.

Lorsque l'on chauffe doucement le bromhydrate d'acide cacodylique, il se dégage un gaz incolore, l'hydrure de méthyle monobromé, qui se liquéfie à basse température en un liquide limpide. On a admis qu'il était isomère avec le formène monobromé, mais ces deux corps sont probablement identiques.

Le formène monobromé est un liquide incolore, d'une densité égale à 1,664. Son odeur est éthérée, pénétrante, un peu alliacée; un abaissement de 35°5 ne lui fait rien perdre de sa fluidité et de sa transparence. Il bout vers 13° sous la pression de 0,769.

Il est parfaitement neutre, extrêmement peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther; on peut le conserver dans des tubes fermés à lampe et à l'abri de la lumière[1].

II. *Formène bibromé.*

$C^2H^2Br^2$.

Syn. : *Dibrométhane.*

Ce corps a été obtenu par Steiner en faisant réagir, en tubes scellés, une molécule de bromure de méthyle à une température de 250° pendant 3 ou 4 heures.

Le produit de la réaction est lavé à l'eau, puis séché. En le soumettant à la distillation fractionnée, il se sépare en deux parties, la première bouillant vers 80°, l'autre vers 150°. Cette dernière est du bromoforme; en raison de cette formation, l'auteur recommande d'employer un peu moins de brome que ne l'indique la théorie; en outre, il ne faut pas introduire dans les tubes plus de 25 à 30 grammes de mélange. On obtient alors en dibromure la moitié environ du poids de l'éther méthylbromhydrique employé.

Le dibrométhane est un liquide limpide, incolore, dont la densité est égale à 3,084 à la température de 11°5. Il bout au voisinage de 80°.

1. Pierre, *Bulletin de la Société d'émulation pour les sciences pharmaceutiques*, p. 172, 1847

III. *Formène tribromé ou bromoforme.*

C^2HBr^3.

Syn. : *Bromure de méthyle bibromé.*

Ce corps, qui a été découvert par Lœwig en 1832, est plus important que les précédents [1].

Il se produit dans plusieurs circonstances, notamment par l'action simultanée de la potasse caustique et du brome sur l'alcool méthylique, l'alcool ordinaire ou l'acétone ; par l'action du brome sur les acides citrique et malique. C'est un des produits ultimes de la réaction du brome sur l'acide malonique (Bourgoin) :

$$C^6H^4O^8 + 3Br^2 = 2^2CO^4 + 3HBr + C^2H^2Br^4.$$

Réaction comparable à celle que fournit l'éthane tétrabromé au moyen de l'acide succinique (Bourgoin) :

$$C^8H^6O^8 + 4Br^2 = 4C^2O^4 + 4HBr + C^4HBr^4.$$

Lefort l'a obtenu en distillant le bromal avec une solution de potasse caustique :

$$C^4HBr^3O^2 + KHO^2 = C^2HBr^3 + C^2HKO^4.$$

On décante le produit distillé de la partie aqueuse et on rectifie sur de l'acide sulfurique concentré. Enfin, on peut l'obtenir par l'action directe du brome sur le formène :

$$C^2H^4 + 3Br^2 = 3HBr + C^2HBr^3.$$

Le procédé le plus expéditif pour le préparer consiste à ajouter peu à peu du brome dans une solution formée d'une partie de potasse ou de soude dans une partie d'esprit de bois jusqu'à ce que la coloration reste persistante, le tout étant maintenu à basse température ; le bromoforme se dépose : on le rectifie avec du chlorure de calcium fondu.

C'est un liquide limpide, d'une odeur éthérée, d'une saveur sucrée, se solidifiant vers 9°. Sa densité est égale à 2.9 ; il bout à 152°.

Il est légèrement soluble dans l'eau, qui en prend l'odeur et la saveur, très soluble dans l'alcool, l'éther, la plupart des huiles essentielles. L'iode s'y dissout en abondance, le soufre et le phosphore très peu.

Il ne brûle que difficilement ; dans un tube chauffé au rouge, il se résout en ses éléments.

Il est décomposé, plus aisément encore que le chloroforme, par une solution bouillante de potasse avec production de formiate et de bromure de potassium.

Au contact du zinc-éthyle, une réaction très vive se manifeste (Beilstein et Alexeyeff) ; il se dégage du propylène et du bromure d'éthyle :

$$C^2HBr^3 + 2(ZnC^4H^5) = C^6H^6 + 2ZnBr + C^4H^5Br\ ^2.$$

1. Loewig, *Annalen der Chemie und Pharm.*, t. III, p. 295, 1832.
2. *Comptes rendus*, t. LVIII, p. 171.

IV. *Formène tétrabromé.*

B^2Br^4.

Syn. : *Tétrabromure de carbone.*

Lorsque l'on abandonne du bromoforme, contenant du brome, au contact d'une lessive alcaline étendue, il se dépose bientôt des cristaux de tétrabromure de carbone :

$$C^2HBr^3 + Br^2 = HBr + C^2Br^4.$$

L'expérience démontre que cette réaction se produit surtout sous l'influence de la lumière, car elle est presque nulle dans l'obscurité et très lente à la lumière diffuse. Sa transformation est moins rapide lorsque l'on remplace la lessive alcaline par de l'eau pure (Habermann).

Lorsque l'on chauffe du brome avec du sulfure de carbone, même à 180°, ou que l'on dirige les deux corps en vapeurs dans un tube chauffé au rouge, on n'observe pas de réaction, mais ces deux corps réagissent par l'intermédiaire de l'iode ou de l'antimoine (Bolas et Groves).

En effet, soumet-on à une température de 150° en tubes scellés 2 parties de sulfure de carbone, 14 parties de brome et 3 parties d'iode, il y a formation de tétrabromure de carbone. Avec 2 parties de sulfure, 14 parties de brome et 8 parties de bromure d'antimoine, la réaction a lieu à 100°. On neutralise le contenu des tubes avec du carbonate de soude et on distille avec de l'eau, jusqu'à ce que la vapeur d'eau n'entraîne plus de tétrabromure. On achève de purifier ce dernier par cristallisation dans l'alcool.

Le formène tétrabromé cristallise en belles lames brillantes, incolores, fusibles, à 91° ; son odeur rappelle celle du tétrachlorure ; il se sublime facilement.

Il est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'éther, le sulfure de carbone, le chloroforme, le bromoforme, la benzine et les pétroles. L'alcool bouillant le dissout et le laisse cristalliser en grande partie par le refroidissement.

La potasse aqueuse n'agit que difficilement sur lui ; mais la potasse alcoolique le détruit rapidement avec formation de carbonate de potassium :

$$C^2Br^4 + 3C^4H^5KO^2 + 3KHO^2 = 4KBr + C^2K^2O^6 + 3C^4H^6O^2.$$

L'amalgame de sodium l'attaque, en remplaçant du brome par de l'hydrogène, avec production abondante de bromoforme.

DÉRIVÉS IODÉS.

Le gaz des marais donne naissance avec l'iode, par voie indirecte, à des composés analogues à ceux que l'on obtient avec le chlore et le brome :

		Points d'ébullition.	Densités.
Formène monoiodé liq.	C^2H^3I	44°	2.20
— biiodé liq.	$C^2H^2I^2$	161°	3.34
— triiodé solide.	C^2HI^3	»	»
— periodé —	C^2I^4	»	»

I. *Formène monoiodé.*

$C^2H^3I.$

Syn. : *Éther méthylchlorhydrique. — Iodure de méthyle. — Iodhydrate de méthylène.*

Dumas et Péligot l'ont obtenu en 1835, avec la plus grande facilité, en distillant 1 p. de phosphore avec 8 p. d'iode et de 12 à 15 p. d'alcool méthylique[1].

On introduit la solution alcoolique d'iode dans une cornue tubulée et on ajoute peu à peu le phosphore ; il s'établit une réaction très vive avec dégagement de chaleur et formation d'acide iodhydrique. Dès que l'ébullition a cessé, on ajoute le reste du phosphore et on chauffe modérément la cornue, tant qu'il se dégage une liqueur éthérée. Le produit distillé, étendu d'eau, laisse précipiter l'éther.

Le rendement est à peu près égal au poids de l'iode employé.

Pour purifier le formène monoiodé, on le distille au bain-marie sur du chlorure de calcium et sur du massicot en grand excès.

Pour le préparer avantageusement, Hofmann conseille d'employer les proportions suivantes :

Phosphore	60 grammes
Alcool méthylique	500 —
Iode	1000. —

On le prépare industriellement, d'après Wanklyn, en traitant l'iodure de potassium par son poids d'acide chlorhydrique concentré dissous dans l'alcool méthylique et en distillant ce mélange dans une cornue. Le produit distillé est précipité par l'eau.

Le formène monoiodé est un liquide incolore, d'une densité égale à 2,237 à la température de 22°, de 2,149 à zéro (I. Pierre). Il entre en ébullition à 43°,8 sous la pression de 0,75 (I. Pierre) ; à 42°,2 sous celle de 0,752 (Andrews).

Il est peu combustible ; il ne brûle bien que dans la flamme d'une lampe : il répand alors d'abondantes vapeurs violettes.

Sa densité de vapeur est égale à 4,883, chiffre qui se confond avec la densité théorique, en supposant qu'il soit formé d'un volume de méthylène et d'un volume d'hydracide condensés en un volume.

Il est inattaquable par l'acide chlorhydrique. Le chlore se transforme en chlorure de méthyle avec dépôt d'iode :

$$C^2H^3I + Cl = C^2H^3Cl + I.$$

D'après Gladstone et Tribe, le couple zinc-cuivre sec est sans action sur l'iodure

1. *Annales de Phys. et de Chimie*, t. LVIII, p. 29, 1835.

de méthyle, même à l'ébullition ; mais en présence de l'eau ou de l'alcool, il est lentement attaqué avec production de formène que l'on peut recueillir à l'état de pureté[1].

Chauffé avec du zinc métallique, en vase clos, il se transforme en hydrure d'éthylène et en zinc-méthyle (Frankland) :

$$2C^2H^3I + 2Zn = 2ZnI + C^4H^6$$
$$2C^2H^3I + 4Zn = 2ZnI + \left.\begin{matrix} C^2H^3 \\ C^2H^3 \end{matrix}\right\} Zn^2$$

Traité à chaud par une solution aqueuse d'ammoniaque, dans un tube scellé, il est rapidement attaqué et la liqueur tend à devenir acide. Lorsque la réaction est terminée, le produit prend une coloration jaune et on y trouve à la fois des iodures d'ammonium, de méthyl, diméthyl, triméthyl et tétraméthylammonium (Hofmann) :

$$C^2H^3I + Az \left\{\begin{matrix} H & C^2H^3 \\ H = & H \\ H & H \end{matrix}\right\} Az,HI, \text{etc.}$$

En vase clos, vers 150°, avec de l'iodure de phosphonium et de l'oxyde de zinc, il donne des iodhydrates de méthyl et de diméthylphosphonium :

$$2C^2H^3I + 2PhH^3HI + 2ZnO = 2ZnI + H^2O^2 + 2HI,Ph \left\{\begin{matrix} C^2H^3 \\ H \\ H \end{matrix}\right.$$

$$2C^2H^3I + PhH^3HI + 2ZnO = 2ZnI + H^2O^2 + HI,Ph \left\{\begin{matrix} C^2H^3 \\ C^2H^3 \\ H \end{matrix}\right.$$

En supprimant l'oxyde de zinc, on obtient de la triméthylphosphine et de l'iodure de tétraméthylphosphonium (Hofmann).

L'iodure de méthyle est un réactif très précieux en chimie organique, car il permet d'opérer la synthèse d'un grand nombre de corps, par exemple de passer d'un composé à son homologue supérieur. C'est ainsi que, d'après Strecker, la caféine se prépare synthétiquement en faisant réagir l'iodure de méthyle sur la théobromine argentique :

$$C^{14}H^7AgAz^4O^4 + C^2H^3I = AgI + C^{14}H^8(C^2H^2)Az^4O^4.$$

L'iodure de méthyle, par la substitution de deux équivalents d'hydrogène par deux équivalents de chlore, de brome ou d'iode, donne naissance aux composés suivants (Sérullas) :

1° *L'iodure de méthyle bichloré*, C^2HCl^2I, que l'on prépare en chauffant dans une petite cornue du sublimé avec de l'iodoforme. Après rectification, c'est un liquide aromatique, à saveur sucrée, d'une densité de 1,96, décomposable par la potasse alcoolique en formiate, iodure et chlorure alcalins ;

2° *L'iodure de méthyle bibromé*, C^2HBr^2I, qui s'obtient en attaquant l'iodoforme

1. *Chemical News*, t. XXVII, p. 180 ; 1873.

par le brome ; liquide incolore qui se prend vers zéro en une masse à odeur camphrée, très volatile, fusible à + 6° ;

5° *L'iodure de méthyle biiodé* ou iodoforme, dont il sera question plus loin.

II. *Formène biiodé.*

$$C^2H^2I^2.$$

Syn. : *Iodure de méthylène.*

Il a été découvert par Boutlerow, en 1858, dans les circonstances suivantes. L'éthylate de sodium, traité par l'iode, détermine une vive réaction et fournit finalement un magma épais et jaune; en traitant directement ce magma par de l'eau, on obtient de l'iodoforme et une petite quantité d'une huile dense particulière ; celle-ci se montrant en plus grande abondance si l'on distille le mélange, Boutlerow a eu l'idée de faire réagir directement le réactif sur l'iodoforme : il se produit simultanément de l'iodure de méthylène, de l'iodure de sodium et de l'oxyde d'éthylène, sans doute d'après l'équation suivante :

$$C^2HI^3 + C^4H^5NaO^2 = C^2H^2I^2 + NaI + C^4H^4O^2.$$

Toutefois, d'après l'auteur, il est plus avantageux de chauffer l'iodoforme avec de l'acide iodhydrique concentré.

Lieben a proposé de remplacer l'iodoforme par le chloroforme. Bljudueho, qui a étudié cette réaction, recommande d'employer la quantité d'hydracide exprimée par l'équation suivante :

$$C^2HCl^3 + 4HI = C^2H^2I^2 + 3HCl + I^2.$$

Hofmann conseille d'opérer plus simplement encore : chauffer l'iodoforme en vase clos à 150°; la masse foncée étant soumise à la distillation avec de l'eau, il passe un liquide oléagineux que l'on décompose par la potasse et que l'on distille dans le vide, après dessiccation préalable sur du chlorure de calcium.

Enfin, le corps observé par Brüning dans l'action de la potasse alcoolique sur l'iodoforme est encore de l'iodure de méthylène.

Le formène biiodé est une huile jaunâtre, réfractant fortement la lumière. Son odeur rappelle à la fois celle du chloroforme et celle de l'iodure d'éthyle ; sa saveur est franchement sucrée ; sa densité, qui est considérable, est égale à 3,342, à la température de + 5°. Vers zéro, il se prend en magnifiques lamelles brillantes qui ne fondent qu'à + 5° ; au moment de la solidification, il y a une forte diminution de volume, ce qui semble indiquer que le coefficient de dilatation est considérable.

Il est très stable, car il n'est attaqué ni par une solution aqueuse de potasse, ni par l'acide azotique bouillant.

A froid, le potassium est sans action sur lui ; mais à chaud, il se produit une violente explosion. L'attaque par le sodium est moins énergique et donne lieu à un dégagement gazeux.

Chauffé avec du cuivre et de l'eau dans un tube scellé, il régénère du gaz des marais, mêlé d'acide carbonique et d'oxyde de carbone ; le méthylène n'apparaît pas dans cette réaction.

Traité par la triéthylphosphine, il donne naissance à un beau corps cristallisé, l'iodure d'iodométhyltriéthylphosphonium :

$$C^2H^2I^2 + Ph(C^4H^5)^3 + I,Ph \left\{ \begin{array}{l} ^3C^4H^5 \\ C^2H^2I. \end{array} \right.$$

Avec le zinc-éthyle, il se dégage à la fois de l'éthylène et de l'hydrure de butylène (Lwow) :

$$2Zn^2 \left\{ \begin{array}{l} C^4H^5 \\ C^4H^5 \end{array} \right. + 2C^2H^2I^2 = 4ZnI + C^4H^4 + C^4H^4(C^4H^6).$$

III. *Formène triiodé ou iodoforme.*

$$C^2HI^3.$$

Syn. : *Hydriodure de carbone. — Iodure de méthyle biiodé.*

Il a été découvert par Sérullas (1822) en ajoutant du potassium à une teinture alcoolique concentrée d'iode, jusqu'à décoloration presque complète ; on peut remplacer le potassium par un alliage de ce métal avec l'antimoine. Ce corps a été étudié par un grand nombre de chimistes, notamment par Dumas, Millon, Filhol, Bouchardat, Cornelis et Gille, Hlasiwetz, Boutlerow, etc.

Il prend naissance dans une foule de réactions : par l'action de l'iode et des alcalis ou des carbonates alcalins sur l'esprit de bois, l'alcool ordinaire, l'éther, l'acétone, les sucres, les gommes, la dextrine, et même plusieurs matières albuminoïdes ; par l'action d'un lait de chaux saturé d'iode sur l'essence de térébenthine et plusieurs huiles essentielles, etc.

Filhol recommande le procédé suivant :

On prend 1 p. d'iode, 2 p. de carbonate de soude cristallisé, 10 p. d'eau et 1 partie d'alcool ; on chauffe le tout entre 60 et 80°, puis on y projette l'iode par petites parties, jusqu'à ce qu'il soit entièrement dissous et que la liqueur soit décolorée : l'iodoforme se dépose peu à peu.

Avant que le refroidissement soit complet, on chauffe le liquide décanté vers 80°, après avoir ajouté des doses d'alcool et de carbonate de soude égales aux premières ; on fait alors passer dans le soluté un courant de chlore rapide, en agitant continuellement.

Lorsque l'opération est bien conduite, l'iode se trouve toujours en léger excès pendant toute sa durée et l'iodoforme se précipite en abondance par le refroidissement. Ce procédé fournit un rendement égal à la moitié environ du poids de l'iode employé. On peut, d'ailleurs, substituer au carbonate de soude le borate de soude, et la réaction marche avec autant de régularité.

Cornelis et Gille ont proposé l'emploi du chlorure de chaux que l'on ajoute à une solution alcoolique d'iodure de potassium chauffée vers 40° ; on s'arrête dès que la solution iodurée cesse de se colorer. Par le refroidissement, il se dépose de l'iodate de chaux et de l'iodoforme que l'on sépare par l'alcool bouillant [1].

1. *Journal de Pharmacie et de Chimie*, t. XXII, p. 196, 3e série.

L'iodoforme se présente sous la forme de petites paillettes nacrées, d'un beau jaune de soufre, douces au toucher, possédant une odeur safranée.

Sa densité est deux fois plus grande que celle de l'eau ; il est volatil, fond vers 115-120°, puis se vaporise partiellement sans altération; une autre portion se décompose en donnant de l'acide iodhydrique, de belles vapeurs violettes et un dépôt de carbone. Toutefois, on peut le distiller sans altération dans un courant de vapeur d'eau.

Il n'est pas sensiblement soluble dans l'eau, dans les acides et les alcalis aqueux, mais il se dissout aisément dans l'alcool, l'éther, les huiles fixes et volatiles. Avec le sulfure de carbone, il donne une solution rouge qui jouit de la singulière propriété de se décolorer complètement au contact du mercure, et cette décoloration persiste dans l'obscurité; mais, chose curieuse, à la lumière solaire, la solution reprend graduellement sa coloration primitive, qu'elle peut perdre de nouveau dans l'obscurité (Humbert).

D'autres métaux, comme le potassium, le cuivre divisé, jouissent d'une propriété analogue, quoique moins marquée, tandis que beaucoup d'autres corps, comme le charbon, le peroxyde de manganèse, sont absolument sans action.

A chaud, l'iodoforme est vivement attaqué par le potassium ; il se produit une violente explosion.

Le chlore humide le détruit, avec formation d'acide chlorhydrique, de gaz chloroxycarbonique et de chlorure d'iode :

$$C^2HI^3 + H^2O^2 + 3Cl = C^2O^2Cl + 3HCl + 3ICl.$$

Le brome donne une réaction analogue.

Le perchlorure de phosphore le change en chloroforme.

Les chlorures métalliques, notamment ceux de mercure, de plomb et d'étain, le transforment en iodure de méthyle bichloré.

Avec le cinnabre, il donne un peu d'huile sulfurée, encore mal connue, le *sulfoforme*. Il réagit sur les cyanures d'argent et de mercure ; la réaction est des plus vives, et il se sublime de l'iodure de cyanogène.

En chauffant poids égaux de mercure-éthyle et d'iodoforme à 120° pendant 24 heures, dans des tubes scellés, il se forme de l'iodure d'éthyle et des cristaux qui répondent à la formule $C^4H^5Hg^2I$; en outre, à l'ouverture des tubes, il se fait un vif dégagement de gaz qui est un mélange d'acétylène et d'éthylène (W. Suida).

L'oxyde de mercure l'attaque également avec facilité : de l'eau, de l'acide carbonique, de l'acide formique et de l'iodure de mercure, tels sont les produits de la réaction.

Bouilli avec une solution de potasse caustique, il se transforme partiellement en formiate et en iodure, tandis qu'une autre portion se volatilise avec la vapeur d'eau.

On a vu précédemment que sous l'influence de l'éthylate de sodium, il se transforme en iodure de méthylène.

Une solution alcoolique d'iodoforme est attaquée en vase clos par le sulfocyanure de potassium ; dans cette réaction, il se forme une huile sulfurée dont l'odeur rappelle celle du raifort et qui donne avec l'ammoniaque une combinaison cristalline (Hlasiwetz). Cette même solution, saturée jusqu'à refus par le cyanogène,

engendre deux substances différentes à éclat métallique, l'une couleur vert d'or et l'autre violette, cette dernière étant probablement du cyanure de méthyle biiodé, C^2HI^2Cy, ou cyano-iodoforme.

L'iodoforme réagit sur les ammoniaques composées à la manière de l'iodure de méthylène. Avec la triméthylphosphine, par exemple, il forme une combinaison visqueuse que l'on peut faire cristalliser dans l'alcool, combinaison qui résulte, d'après Hofmann, de l'union d'une molécule d'iodoforme avec 3 molécules de base, et qui représente par conséquent un triiodure de triphosphonium répondant à 3 molécules de chlorure d'ammonium[1] :

$$C^2HI^3 + 3\left(Ph\begin{cases}C^4H^5\\C^4H^5\\C^4H^5\end{cases}\right) = C^{38}H^{46}Ph^3I^3.$$

IV. *Tétraiodure de carbone.*

C^2I^4

Syn. : *Formène tétraiodé.*

Ce corps a été obtenu par Gustavson, en 1874, par l'action de l'iodure d'aluminium sur le tétrachlorure de carbone.

La réaction est extrêmement vive, car chaque goutte de chlorure qui tombe sur l'iodure produit une sorte d'explosion, et de l'iode se dépose immédiatement.

Afin de modérer la réaction, il convient d'ajouter goutte à goutte le tétrachlorure, additionné de sulfure de carbone, à une solution saturée d'iodure d'aluminium dans le même dissolvant. Il se forme un abondant dépôt de chlorure d'aluminium ; on décante le liquide et on le distille à l'abri du contact de l'air ; on chasse le dissolvant au bain-marie. Bref, on obtient un dépôt grenu, cristallin, rappelant la couleur de l'iode. Après avoir enlevé les dernières traces de sulfure de carbone par un courant d'acide carbonique sec, on opère un premier lavage avec une solution de bisulfite de soude, puis un second lavage avec de l'eau, et on sèche à l'air les cristaux obtenus. Le corps ainsi préparé est du tétraiodure de carbone sensiblement pur, comme l'indique le dosage du carbone et de l'iode.

Pour l'avoir tout à fait pur, on le fait dissoudre de nouveau dans le sulfure de carbone, à l'abri de l'air, et on le fait cristalliser en refroidissant la solution ; enfin, on décante et on fait passer sur les cristaux un courant d'acide carbonique sec.

Le tétraiodure de carbone cristallise en octaèdres d'un rouge foncé. Sa densité est égale à 4,32.

Il est peu stable, car sous l'influence de l'air, il dégage facilement de l'acide carbonique ; il se décompose entièrement à une température peu élevée.

Le chlore le transforme en tétrachlorure, le brome en tétrabromure de carbone.

Bien qu'il soit insoluble dans l'eau, ce liquide, à l'ébullition, le transforme en iodoforme ; le même corps prend naissance avec l'acide iodhydrique faible et il se dépose de l'iode.

1. Comptes rendus, t. XLIX, p. 928, 1859.

DÉRIVÉS NITRÉS.

Formène nitré.

$$C^2H^3(AzO^4).$$

Syn. : *Nitrométhane.* — *Nitrocarbol.*

V. Meyer a préparé le nitrométhane par l'action du nitrite d'argent sur l'iodure de méthyle :

$$AzO^3AgO + C^2H^3I + AgI + C^2H^3(AzO^4).$$

Il est digne de remarque que dans cette réaction, qui est très vive, il se forme simultanément une petite quantité de l'isomère correspondant, l'éther méthylnitreux,

$$C^2H^2(AzO^3HO),$$

lequel régénère l'alcool méthylique, tandis que cette propriété fondamentale n'appartient pas au formène nitré. D'ailleurs, outre que ces deux corps diffèrent beaucoup par leurs propriétés physiques, leur stabilité est loin d'être la même, ce qui tient à ce que la quantité de chaleur dégagée au moment de leur formation est différente ; en effet, la transformation isomérique de l'éther en composé nitré dégagerait environ 30 calories, en même temps qu'il se produirait un accroissement de densité et une élévation du point d'ébullition, etc.

Kolbe a obtenu le nitrométhane en faisant réagir le nitrite de potassium sur le monochloracétate de potassium. A cet effet, on mélange deux solutions, plutôt étendues que concentrées, l'une contenant 1 partie de nitrite et l'autre 3 parties de chloracétate. Il est bon de fractionner l'opération pour avoir un rendement satisfaisant. Il faut laisser la réaction s'établir lentement à froid ; après quelques heures de contact, lorsque le mélange a pris une couleur brune, on procède à la distillation : le nitrométhane passe avec l'eau, car ces deux liquides ont sensiblement le même point d'ébullition (101-102°).

Kolbe admet que, dans cette réaction, il se forme un acide nitro-acétique peu stable, abandonnant volontiers une molécule d'acide carbonique au moment où il prend naissance :

$$C^4H^3(AzO^4)O^4 = C^2O^4 = C^2H^3(AzO^4).$$

Le nitrométhane est très peu soluble dans l'eau ; il se dissout dans l'ammoniaque aqueuse, mais la dissolution ne tarde pas à noircir et il se dépose une matière charbonneuse. Le gaz ammoniac sec est sans action.

Soumis à l'influence de l'hydrogène naissant, par exemple celui qui se dégage d'un mélange de fer et d'acide acétique, il engendre de la méthylamine :

$$C^2H^3(AzO^4) + 3H^2 = 2H^2O^2 + C^2H^5Az.$$

Lorsque l'on ajoute à sa dissolution alcoolique une dissolution alcoolique de

soude, il se précipite une sorte de sel, le nitrométhane-sodium, combiné à une molécule d'alcool,

$$C^2H^2(AzO^4).Na + C^4H^6O^2,$$

combinaison qui colore le papier de curcuma en rouge foncé et qui réagit énergiquement sur les chlorures d'acétyle et de benzoyle, ainsi que sur la bromobenzine; elle détone à chaud et perd sa molécule d'alcool au contact de l'acide sulfurique. La solution aqueuse donne des précipités caractéristiques avec les sels métalliques (Frièse). Celui qu'on obtient avec le sublimé est très remarquable : il jouit de propriétés explosibles qui rendent son maniement très dangereux.

Le nitrométhane n'est attaqué ni par le chlore, ni par le brome ou l'iode. L'anhydride phosphorique est sans action; il en est de même de l'acide sulfurique concentré.

L'acide sulfurique fumant, ainsi que son anhydride, détermine une réaction énergique. En effet, lorsque l'on mélange dans une cornue volumes égaux d'acide fumant et de nitrométhane, il se produit une vive effervescence dès que l'on élève la température; le mélange étant devenu épais, on le chauffe au bain-marie dans une capsule, tant qu'il se produit de l'acide sulfureux, puis on fait cristalliser le résidu dans l'alcool éthéré. Ces cristaux sont constitués par du sulfate d'hydroxylamine (Preibisch) :

$$2C^2H^3(BzO^4) + S^2H^2O^8 = 2C^2O^2 + S^2(AzH^4O^2)O^8.$$

L'acide nitreux donne lieu à une réaction très curieuse : il se forme un acide particulier, l'*acide méthylnitrolique*, $C^2H^2Az^2O^6$, que l'on prépare de la manière suivante :

On dissout le formène nitré dans 5 p. d'eau ; on y ajoute 8 p. de nitrite de potassium en solution aqueuse étendue; puis, ce mélange étant refroidi à zéro, on y introduit successivement quatre parties d'une solution étendue et refroidie d'acide sulfurique, une lessive étendue de potasse ou de soude, tant que la coloration rouge persiste; enfin, de l'acide sulfurique jusqu'à décoloration; on sature l'acide nitreux libre avec un peu de carbonate de soude : la solution, agitée avec l'éther, abandonne l'acide méthylnitrolique.

C'est un beau corps susceptible de cristalliser en gros prismes incolores, transparents, fusibles à 54°; au-dessus de cette température, il se résout en acide formique, vapeurs nitreuses et azote. Il est d'ailleurs peu stable, car il peut se décomposer spontanément au bout de quelques jours. L'acide sulfurique étendu le dédouble aisément à chaud en acide formique et en vapeurs nitreuses.

On a cherché à utiliser le nitrométhane pour faire la synthèse de quelques composés plus riches en carbone, mais les résultats obtenus jusqu'ici sont peu satisfaisants. Les dérivés chlorés et bromés présentent un certain intérêt.

DÉRIVÉS CHLORÉS.

Le *nitrométhane chloré* ou *chloronitrocarbol*, $C^2H^2Cl\,(AzO^4)$, s'obtient en ajoutant peu à peu de l'eau de chlore à une solution de nitrométhane-sodium.

Huile incolore qui bout vers 122-123°, ayant pour densité 1,466 à 15°; traitée alternativement par du brome et de la potasse caustique, elle échange ses deux équivalents d'hydrogène contre deux équivalents de brome, d'où résulte le nitrométhane chloré dibromé,

$$C^2Br^2Cl\,(AzO^4).$$

Le *nitrométhane trichloré* ou *chloropicrine*, $C^2Cl^3\,(AzO^4)$, est le plus important des dérivés chlorés. Il prend naissance dans un grand nombre de réactions : par la distillation de l'alcool méthylique ou éthylique avec de l'azotate de potassium, du chlorure de sodium et de l'acide sulfurique; lorsque l'on chauffe vers 100° le chloroforme avec l'anhydride hypoazotique; dans l'attaque d'un grand nombre de composés nitrés par le chlorure de chaux, l'acide chlorhydrique, le chlorate de potassium, etc.

Pour l'obtenir facilement, on fait avec de l'eau une bouillie épaisse de 45 p. de chlorure de chaux et on y ajoute à froid 4 p. 1/2 d'une solution aqueuse saturée d'acide picrique; la réaction commence d'elle-même et la chloropicrine passe en grande partie à la distillation.

La chloropicrine est une huile incolore, à odeur irritante, ayant pour densité 1,66, bouillant à 112°.

L'hydrogène naissant la transforme en méthylamine; avec l'éthylate de sodium, elle fournit l'éther orthocarbonique.

Une combinaison analogue à la chloropicrine, l'huile de Marignac ou dinitrométhane dichloré,

$$C^2Cl^2\,(AzO^4)^2,$$

prend naissance dans la distillation du chlorure de naphtaline avec l'acide nitrique. C'est une huile incolore qui fait explosion à chaud, mais que l'on peut cependant distiller avec la vapeur d'eau.

DÉRIVÉS BROMÉS.

Le *nitrométhane monobromé*, $C^2H^2Br\,(AzO^4)$, s'obtient en traitant directement le nitrométhane-sodium par le brome non en excès.

C'est un liquide incolore, très dense, d'une odeur piquante, insoluble dans l'eau, bouillant à 144°. Il possède une réaction acide, et une solution alcaline étendue le dissout avec élévation de température.

Le *nitrométhane dibromé*, $C^2HBr^2\,(AzO^4)$, se forme, en même temps qu'un peu du composé tribromé, lorsque l'on ajoute à une solution refroidie de nitrométhane-potassium une quantité calculée de brome refroidi.

Il constitue une huile incolore, à odeur piquante, bouillant à 156-160°, et pouvant être distillée dans un courant de vapeur d'eau. Il joue le rôle d'un véritable acide; aussi se dissout-il aisément dans la potasse caustique.

Le *nitrométhane tribromé* ou *bromopicrine*, $C^2Br^3\,(AzO^4)$, s'obtient facilement en décomposant le nitrométhane par un excès de brome; on introduit, en refroidissant, et jusqu'à décoloration, une lessive étendue de potasse caustique, puis alternativement du brome et de la potasse caustique.

On peut aussi l'obtenir en distillant l'acide picrique avec le bromure de chaux, méthode semblable à celle qui sert à préparer la chloropicrine.

La bromopicrine cristallise en prismes incolores, fusibles à 10° ; le liquide qui en résulte a une densité de 2,8 et ne peut être distillé que dans le vide.

Tels sont les dérivés les plus immédiats du formène.

Le caractère fondamental de ce carbure, c'est de se comporter dans toutes ses réactions comme un corps saturé, capable seulement de se modifier par substitution :

« Les dérivés du formène, dit M. Berthelot, sont produits par un seul genre de réaction, la *substitution*. Ils contrastent par là avec les dérivés de l'acétylène, qui sont presque tous obtenus par *addition*, c'est-à-dire par combinaison pure et simple. Quant à l'éthylène, il produit à la fois des *dérivés par substitution*, comme l'éthylène chloré ; des *dérivés par addition*, tels que le chlorure d'éthylène et l'alcool ; et aussi des *dérivés par élimination* d'éléments, tels que l'acétylène. Ce sont les trois grandes classes de réaction entre lesquelles se partagent les phénomènes chimiques[1]. »

1. *Traité élémentaire de chimie organique*, t. I, p. 10), 2e édition.

CHAPITRE II

CARBURES A QUATRE ÉQUIVALENTS DE CARBONE

Le formène est le seul carbure connu qui renferme seulement deux équivalents de carbone; il existe trois carbures deux fois aussi condensés, c'est-à-dire renfermant quatre équivalents de carbone dans leur molécule :

L'acétylène	C^4H^2
L'éthylène	C^4H^4
L'hydrure d'éthylène	C^4H^6

Ces trois corps sont gazeux et la condensation de l'hydrogène va croissant régulièrement depuis le premier jusqu'au dernier.

M. Berthelot a démontré qu'ils peuvent se transformer régulièrement les uns en les autres. C'est ainsi que l'acétylène fixe de l'hydrogène libre ou naissant peut se transformer en éthylène, lequel engendre à son tour, par un mécanisme analogue, l'hydrure d'éthylène. Réciproquement, ce dernier peut être décomposé par la chaleur en hydrogène et en éthylène, et celui-ci en hydrogène et en acétylène.

Les deux premiers sont des carbures incomplets, tandis que l'hydrure d'éthylène ne peut se modifier que par substitution, à la manière du formène.

ACÉTYLÈNE.

C^4H^2.

HISTORIQUE.

L'acétylène a été obtenu dès l'année 1836 par Edm. Davy en traitant par l'eau le résidu noir qui se produit dans la préparation du potassium au moyen du charbon et de la crème de tartre calcinée; mais cette observation est tombée dans l'oubli.

En faisant réagir l'étincelle sur les vapeurs d'alcool et d'éther, Perrot a encore obtenu le même gaz, dont il a préparé les bromures à l'état impur[1].

1. *Comptes rendus*, t. XLVII, p. 350.

Dès l'année 1859, on a signalé l'existence de composés cuivriques, explosibles à 200°, formés dans une conduite de gaz en cuivre, observation qui a été confirmée par Crova, ce savant ayant retrouvé le même corps dans des tuyaux de conduite du gaz d'éclairage[1]. Enfin, Bœttger a annoncé qu'on obtient des composés explosifs en faisant passer le gaz d'éclairage dans des solutions ammoniacales de cuivre ou d'argent.

D'autre part, Quet avait obtenu le même composé rouge et détonant en faisant réagir une solution ammoniacale de protochlorure de cuivre sur les gaz qui résultent de la décomposition de l'alcool soit au moyen de l'étincelle, soit au moyen de la chaleur[2].

Aucun de ces savants n'a déterminé la nature de ces singuliers composés, ni analysé le gaz qui s'en dégage sous l'influence de l'acide chlorhydrique.

De 1859 à 1863, M. Berthelot a publié dans les *Comptes rendus* de l'Académie des sciences une série de notes dans lesquelles il annonce la découverte de l'*acétylène* ou *protohydrure d'hydrogène*, notes qui ont été reproduites dans les *Annales de chimie et de physique* en 1863[3].

En 1861, Sawitsch a découvert une méthode régulière de préparation en attaquant le bromure d'éthylène ou l'éthylène bromé par l'amylate de sodium. Wœhler a proposé un procédé analogue à celui de E. Davy : il consiste à calciner un alliage de zinc et de calcium avec du charbon et à décomposer le résidu par l'eau.

Kékulé a vu que l'électrolyse des fumarates et des maléates alcalins fournit de l'acétylène au pôle positif ; il s'en produit également dans d'autres électrolyses, par exemple dans celle des succinates alcalins (Bourgoin). Enfin, Fittig a démontré que le gaz obtenu par Kletzinski, dans la réaction du chloroforme sur l'amalgame de sodium, renferme de l'acétylène.

Mais c'est M. Berthelot qui a tracé une histoire magistrale de ce carbure dans une série de magnifiques mémoires ; il en a réalisé la synthèse à l'aide des éléments, établi la formation universelle sous l'influence de la chaleur dans les combustions incomplètes. Au moyen de l'acétylène et de l'hydrogène libres, il a fait la synthèse de l'éthylène et de son hydrure ; avec le concours de l'oxygène, les synthèses des acides acétique, glycollique et oxalique ; avec l'azote, celle de l'acide cyanhydrique. Enfin, il a reproduit la plupart des carbures pyrogénés au moyen de l'acétylène libre, par condensations directes ou par combinaison avec les autres carbures.

PRÉPARATION.

1° *Par synthèse.*

L'acétylène est le seul carbure qui ait été obtenu jusqu'ici par la combinaison directe du carbone avec l'hydrogène.

Pour effectuer cette belle synthèse, M. Berthelot dirige un courant d'hydrogène

1. Même recueil, t. LX, p. 415.
2. Même recueil, t. LVI.
3. T. LXVII, p. 52, 3e série.

sec dans un ballon au centre duquel se produit un arc électrique qui jaillit entre deux charbons de cornue (fig. 25) :

$$C^4 + H^2 = C^4H^2.$$

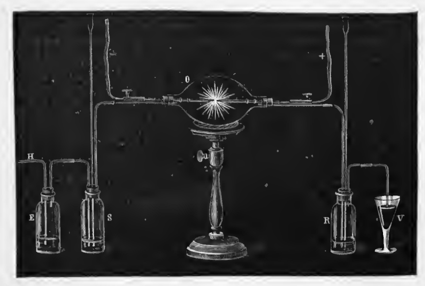


Fig. 25.

On dirige le gaz dans une solution ammoniacale de chlorure cuivreux contenue dans un flacon R : l'acétylène est séparé à l'état d'acétylure cuivreux.

La même réaction a lieu avec divers gaz carbonés, non hydrogénés, comme l'oxyde de carbone, le sulfure de carbone, le cyanogène : en additionnant ces gaz d'hydrogène et en faisant éclater dans le mélange une série d'étincelles, on obtient ensuite, avec le chlorure cuivreux, le précipité rouge caractéristique. Avec le cyanogène, par exemple, l'azote est éliminé, conformément à l'équation suivante :

$$C^4Az^2 + H^2 = C^4H^2 + Az^2.$$

2° *Par analyse.*

L'acétylène prend naissance dans une foule de réactions effectuées aux dépens des matières organiques les plus variées, soit sous l'influence de la chaleur ou de l'étincelle, soit dans les combustions incomplètes. Tel est le cas du formène passant dans un tube de porcelaine chauffé au rouge ou traversé par des étincelles électriques; même réaction avec l'éthylène ou l'hydrure d'éthylène sous l'influence de la chaleur rouge, de l'étincelle ou par la combustion incomplète.

D'une manière plus générale, l'acétylène prend naissance :

1° Par l'action de la chaleur rouge sur l'alcool, l'éther, l'aldéhyde, l'acétone, l'esprit de bois, les corps gras, etc.

2° Par l'action de l'étincelle électrique sur les gaz carbonés et autres composés

organiques amenés à l'état gazeux, l'effluve ou la décharge obscure possédant la même propriété ;

3° Par la combustion incomplète de presque tous les composés organiques.

Que l'on verse, par exemple, quelques gouttes d'éther dans une grande éprouvette contenant deux ou trois centimètres cubes de chlorure cuivreux ammoniacal (fig. 24), et que l'on enflamme la vapeur en inclinant l'appareil que l'on fait tourner lentement entre les doigts, il se développera contre les parois internes une belle couche rouge d'acétylure cuivreux. La même expérience réussit avec le for-

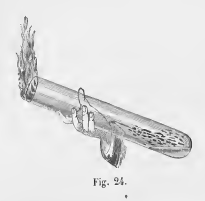


Fig. 24.

mène, l'éthylène, les pétroles ; elle se manifeste même avec les corps peu volatils, comme l'essence de térébenthine, les corps gras, l'acide stéarique, etc., en les projetant au préalable dans un creuset chauffé au rouge et en aspirant les gaz au moyen d'un tube métallique placé dans l'intérieur de la flamme.

L'acétylène se produit encore en petite quantité :

1° En décomposant l'éther méthylchlorhydrique dans un tube de porcelaine chauffé à une température inférieure au rouge sombre ;

2° En faisant passer un mélange d'oxyde de carbone et de vapeur d'acide chlorhydrique sur du siliciure de potassium chauffé au rouge ;

3° En traitant par l'eau le produit de l'action du potassium sur l'oxyde de carbone ;

4° En attaquant par la potasse l'éthylénodisulfite de potassium ou l'iséthionate potassique (Berthelot) ;

5° Dans la réaction de l'iode sur l'acétate d'argent (Birnbaum).

On obtient régulièrement l'éthylène en décomposant le bromure d'éthylène par la potasse alcoolique et en conduisant les gaz dans deux ou trois flacons de chlorure cuivreux ammoniacal.

On peut aussi amener dans le même réactif les gaz qui résultent de la décomposition de la vapeur d'éther dans un tube chauffé au rouge.

Mais le procédé le plus pratique est celui qui a été indiqué par Rieth en 1868. Il consiste à utiliser la combustion incomplète du gaz d'éclairage, telle qu'elle se produit dans les lampes de Bunsen, lorsque la flamme vient à brûler dans l'intérieur de la cheminée.

M. Jungfleisch a régularisé l'opération de la manière suivante :

On effectue la combustion incomplète dans un brûleur particulier au moyen d'un

courant d'air pénétrant en *cc'* (fig. 25) et réglé de telle manière que les gaz combustibles, à leur sortie de la lampe, ne contiennent plus d'oxygène. Au moyen d'un aspirateur, on oblige le gaz à traverser un grand tube vertical entouré d'un réfrigérant RR (fig. 26), afin de condenser la plus grande partie de l'eau qu'il contient ; puis on le fait barboter au sein du réactif cuivreux contenu dans deux flacons F et L. En réglant convenablement l'appel du gaz au moyen d'un aspirateur qui est mis en communication avec le 2e flacon par le tube A, l'opération marche régulièrement presque sans surveillance.

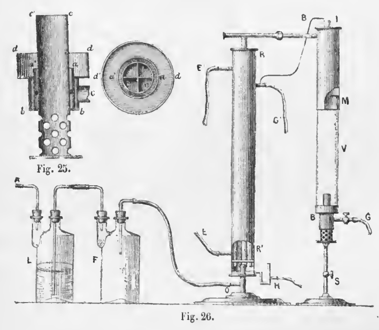


Fig. 25.

Fig. 26.

On lave l'acétylure par décantation, on l'introduit encore humide dans une fiole avec la moitié de son volume d'acide chlorhydrique et on chauffe graduellement, jusqu'à l'ébullition, l'acétylène étant régénéré conformément à l'équation suivante :

$$(C^4HCu^2)\,O.HO + 2HCl = C^4H^2 + 2CuCl + H^2O^2.$$

On le recueille dans une éprouvette sur la cuve à mercure, on le purifie en l'agitant avec un peu de potasse caustique.

A l'analyse eudiométrique, 1 volume d'acétylène exige pour sa combustion 2 vol. 1/2 d'oxygène, pour former 2 volumes d'acide carbonique et 1 volume de vapeur d'eau :

$$\underbrace{C^4H^2}_{4\text{ vol.}} + \underbrace{5\ O^2}_{10\text{ vol.}} = \underbrace{2C^2O^4}_{8\text{ vol.}} + \underbrace{H^2O^2}_{4\text{ vol.}}$$

Ce résultat analytique, joint à la densité qui est de 0,91, conduit à la formule C^4H^2, qui représente 4 volumes. En effet, on a pour la densité théorique :

$$\frac{0,842 \times 4 + 0,0692 \times 4}{4} = 0,91$$

Cette composition centésimale est la même que celle de la benzine, du styrolène et de l'hydrure de naphtaline, mais la vapeur de ces corps est plus condensée, chacun d'eux dérivant respectivement de la condensation de 3, 4, 5 molécules d'acétylène.

De tous les carbures d'hydrogène gazeux, l'acétylène est le moins hydrogéné : il ne renferme que son propre volume d'hydrogène.

PROPRIÉTÉS.

L'acétylène est un gaz incolore, doué d'une odeur fétide, désagréable, se rapprochant de celle du gaz d'éclairage lorsqu'on y ajoute une trace d'hydrogène sulfuré.

L'eau en dissout environ un volume; il est encore plus soluble dans l'alcool et dans beaucoup de liquides organiques.

Il a été liquéfié par Cailletet sous la double influence du froid et de la pression : la liquéfaction a lieu à + 1° sous une pression de 48 atmosphères, ou à la température ordinaire (18°) sous la pression de 83 atmosphères.

L'acétylène liquide est incolore, très mobile, très réfringent, plus léger que l'eau, dans laquelle il se dissout en grande proportion ; il dissout à son tour la paraffine et les matières grasses. Vers zéro, en présence de l'eau, il forme un composé blanc, neigeux, qui se détruit en dégageant de nombreuses bulles gazeuses dès que l'on chauffe légèrement ou que l'on abaisse la pression.

Le gaz acétylène brûle avec une flamme blanche, très éclairante, fuligineuse, susceptible de donner naissance à un abondant dépôt de charbon.

La formation, en partant des éléments, carbone solide et hydrogène gazeux, s'effectue avec une absorption de chaleur égale à 61 calories, valeur qui se déduit de la chaleur de combustion du gaz, laquelle est égale à + 318 calories (Berthelot). C'est à cette circonstance qu'il jouit de la propriété de se comporter comme un véritable radical, à la manière du cyanogène et du bioxyde d'azote, qui présentent la même particularité. En effet, l'énergie d'un tel corps est plus grande que celle de ses éléments libres, et, dans la plupart de ses réactions, il devra donner lieu à un dégagement de chaleur. Ceci rend compte de la facilité avec laquelle le carbure entre en combinaison avec une foule de corps, de sa tendance à se polymériser et de la grande plasticité de sa molécule.

C'est ainsi que l'acétylène, malgré sa grande stabilité, se polymérise aisément au rouge, car il suffit de le chauffer pendant quelques minutes dans une cloche courbe (fig. 27) pour qu'il se condense à la surface du mercure une petite quantité d'un liquide que l'on peut caractériser comme de la benzine :

$$3C^4H^2 = C^{12}H^6.$$

L'acétylène est facilement attaqué par l'étincelle, avec formation d'hydrogène et dépôt de charbon qui se dépose en longs filaments (de Wilde). Cette décomposition facile semble contradictoire avec sa synthèse sous l'influence de l'arc électrique, mais on peut cependant se rendre compte de cette apparente anomalie : « En effet, dit M. Berthelot, il est impossible de détruire complètement l'acétylène par l'étin-

celle : bientôt il s'établit un équilibre entre les deux actions contraires, de telle façon qu'on obtient un mélange de 7 volumes d'hydrogène et de 1 volume d'acétylène, mélange stable désormais, quelle que soit la durée ultérieure du passage des étincelles électriques[1]. »



Fig. 27.

L'action de l'effluve a été étudiée par MM. P. et Arn. Thénard : la condensation est rapide, il se forme un liquide et il se dépose contre les parois de l'appareil un corps solide, d'apparence vitreuse, très dur, couleur lie de vin, ayant la même composition que son générateur. Ce corps solide qui résiste à tous les dissolvants et que l'acide nitrique n'attaque pas à froid, est donc un polymère très condensé, analogue au bitumène par exemple.

De Wilde a répété cette curieuse expérience et est arrivé aux mêmes conclusions: l'acétylène se condense sans résidu gazeux [2].

Pour M. Berthelot, le corps solide est un polymère $(C^4H^2)^n$; lorsqu'on le chauffe en couches minces dans une atmosphère d'azote, il se décompose brusquement avec dégagement de chaleur, en donnant lieu dans ce cas à un peu de styrolène, exempt de benzine, à un carbure goudronneux et à un résidu charbonneux encore hydrogéné.

Quant au polymère liquide qui se forme au début de l'action de l'effluve, c'est un corps complexe qui renferme surtout du styrolène.

1. *Traité élémentaire de chimie organique*, t. I, p. LXVIII. 2e édition.
2. *Bulletin de l'Académie royale de Belgique*, janvier 1874.

L'acétylène et l'hydrogène libres se combinent au rouge, à volumes égaux, avec condensation de moitié pour former de l'éthylène :

$$C^4H^2 + H^2 = C^4H^4.$$

Toutefois, on réussit mieux au moyen de l'hydrogène naissant, par exemple, en attaquant par le zinc de l'eau ammoniacale, en présence de l'acétylure cuivreux : on obtient alors de l'hydrogène, du gaz oléfiant, avec un peu d'acétylène qui a échappé à l'hydrogénation.

On réussit encore mieux, et d'une façon plus directe, en faisant absorber le gaz par une dissolution de protoxyde de chrome dans de l'ammoniaque additionnée de chlorhydrate d'ammoniaque ; il se dégage bientôt de la masse de fines bulles gazeuses l'éthylène. On peut admettre ici que l'eau est décomposée, l'oxygène se portant sur le protosel et l'hydrogène sur l'acétylène :

$$C^4H^2 + 3Cr^2O^2 + H^2O^2 = C^4H^4 + 2Cr^3O^3.$$

En fixant quatre équivalents d'hydrogène, l'acétylène se transforme en hydrure d'éthylène. A cet effet, on le combine avec de l'acide iodhydrique et on attaque cette combinaison, à la température de 280°, par une solution concentrée d'acide iodhydrique :

$$C^4H^2 2HI + 2HI = C^4H^6 + 2I^2.$$

L'oxygène réagit également sur l'acétylène, soit à l'état libre, soit à l'état naissant,

Dans le premier cas, il n'agit qu'à la température rouge, en donnant naissance à de l'eau et à de l'acide carbonique ; toutefois, en présence d'une solution alcaline, il réagit très lentement dès la température ordinaire avec production d'acide acétique, lequel reste combiné à l'alcali :

$$C^4H^2 + O^2 + H^2O^2 = C^4H^4O^4.$$

Le même acide prend plus facilement naissance en attaquant une dissolution aqueuse d'acétylène par une solution étendue d'acide chromique; si cette dernière est concentrée, il y a un vif dégagement de chaleur avec production d'acide carbonique et d'acide formique. Enfin, avec une solution de permanganate de potassium fortement alcaline, tombant goutte à goutte dans un flacon rempli d'acétylène, il y a formation d'acide oxalique :

$$C^4H^2 + 4\,O^2 = C^4H^2O^8.$$

En remarquant que l'acétylène peut être obtenu par synthèse totale, on voit que les acides formique, acétique et oxalique, peuvent être engendrés par l'union successive de leurs trois éléments pris à l'état de liberté : carbone, hydrogène et oxygène.

D'après Kutscheroff, en chauffant au bain-marie, pendant quelques jours, de l'acétylène avec de l'eau et du bromure de mercure, il y a formation d'aldéhyde :

$$C^4H^2 + H^2O^2 = C^4H^4O^2.$$

Avec l'allylène, la réaction marche encore mieux et on obtient de l'acétone. Cette réaction paraît donc générale dans la série acétylénique.

L'azote, corps si indifférent vis-à-vis de la plupart des éléments, se combine directement à l'acétylène sous l'influence de l'arc électrique pour donner de l'acide cyanhydrique :

$$C^4H^2 + Az^2 = 2C^2AzH.$$

Pour réaliser cette belle expérience, on fait passer une série de fortes étincelles dans un mélange des deux gaz, dilué avec de l'hydrogène, afin d'empêcher la précipitation du carbone (fig. 28).

Au bout d'un quart d'heure, le mélange possède une forte odeur prussique ; on l'agite avec une très petite quantité de potasse pour fixer l'acide cyanhydrique, on ajoute un peu d'eau et on verse dans le liquide ainsi obtenu une ou deux gouttes de sulfate ferrosoferrique récemment préparé, afin de transformer le cyanure en ferrocyanure de potassium ; en acidulant maintenant la liqueur avec de l'acide chlorhydrique étendu, le bleu de Prusse apparaît immédiatement.

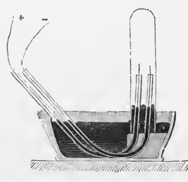


Fig. 28.

D'après cela, tous les gaz et les vapeurs qui donnent de l'acétylène sous l'influence de l'étincelle doivent être susceptibles d'engendrer de l'acide cyanhydrique en présence de l'azote. M. Berthelot a vérifié cette déduction par expérience.

Les hydracides se combinent à l'acétylène en deux proportions. Par exemple, avec une solution aqueuse d'acide iodhydrique, on peut obtenir successivement, suivant la durée du contact et le degré de concentration :

1° Un *monoiodhydrate d'acétylène*,

$$C^4H^2 + HI = C^4H^2HI,$$

lequel, insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool et dans l'éther, possède une odeur irritante et bout à 60° ;

2° Un *diiodhydrate d'acétylène*,

$$C^4H^2 + 2HI = C^4H^2 2HI,$$

corps très soluble dans l'éther, insoluble dans l'eau, ayant pour densité 2,7 et bouillant vers 182° sans éprouver de décomposition sensible.

Ces deux combinaisons sont formées, l'une à volumes gazeux égaux, l'autre par un volume double d'acide iodhydrique.

Les chlorhydrates et bromhydrates d'acétylène ont une composition analogue ; ils sont encore peu connus.

Agité avec de l'acide sulfurique monohydraté, l'acétylène est absorbé avec une extrême lenteur ; il se forme un composé que M. Berthelot considère comme un *acide acétylsulfurique*,

$$C^4H^2(S^2H^2O^8),$$

dont le sel de baryte est neutre, cristallisable, soluble dans l'eau; en versant avec précaution le produit de l'absorption dans 10 à 12 parties d'eau froide, on régénère l'acide sulfurique et un liquide particulier l'*hydrate d'acétylène*, qui passe à la distillation au-dessous de 100°. Après une seconde distillation et séparation de l'eau par le carbonate de potassium cristallisé, on obtient ce corps sous forme d'un liquide huileux, incolore, d'une odeur forte et irritante, s'altérant lentement à l'air en se résinifiant et plus facilement encore sous l'influence de la plupart des réactifs.

Récemment, Eltekoff et Lagermark ont avancé que le seul composé qui prend naissance par l'action de l'acide sulfurique sur l'acétylène est l'aldéhyde crotonique et non l'hydrate d'acétylène ou alcool vinylique. Toutefois, les savants russes ne vont pas jusqu'à identifier les deux corps, la diversité des résultats pouvant s'expliquer, selon eux, par la nature du mode de préparation de l'acétylène, les acétylènes de diverses provenances paraissant différer par leurs propriétés, selon la remarque de A. Kékulé; mais comme ces isoméries sont douteuses, ce sujet réclame de nouvelles recherches.

Autant la combinaison est lente avec l'acide sulfurique monohydraté, autant elle est rapide avec l'acide fumant: il se forme un *acide acétyléno-sulfurique*, bien différent de l'acide acétylsulfurique ou vinylsulfurique, car il résiste à l'eau bouillante et son sel potassique, fondu avec un alcali, fournit du phénol (Berthelot).

DÉRIVÉS CHLORÉS.

L'acétylène forme avec le chlore deux combinaisons suivant le même rapport de volume que les hydracides: le protochlorure et le perchlorure d'acétylène.

I. *Protochlorure d'acétylène.*

$$C^4H^2Cl^2.$$

Le chlore n'attaque pas l'acétylène dans l'obscurité; mais à la lumière, le mélange peut détoner brusquement avec dépôt de carbone :

$$C^4H^2 + Cl^2 = 2HCl + 2C^2.$$

Néanmoins, lorsque la réaction s'établit lentement, la combinaison peut s'effectuer tranquillement avec formation de protochlorure d'acétylène :

$$C^4H^2 + Cl^2 = C^4H^2Cl^2.$$

Pour obtenir facilement ce composé, ainsi que le suivant, on fixe le chlore indirectement au moyen du perchlorure d'antimoine (Berthelot et Jungfleisch). En effet, sous l'influence d'une douce chaleur, le gaz est absorbé en abondance par le perchlorure, d'où résulte une combinaison cristallisable qui a pour formule

$$C^4H^2SbCl^5,$$

et qui fournit à la distillation le corps cherché :

$$C^4H^2SbCl^5 = C^4H^2Cl^2 + SbCl^3.$$

En présence d'un excès de réactif, on obtient le perchlorure d'acétylène :

$$C^4H^2SbCl^5 + SbCl^5 = C^4H^2Cl^4 + 2SbCl^3.$$

Les deux liquides chlorés tendent donc à se former simultanément ; on peut d'ailleurs les séparer par distillation fractionnée ; on a de préférence l'un ou l'autre suivant que l'on opère en présence d'un excès d'acétylène ou de perchlorure d'antimoine.

Le protochlorure d'acétylène est un liquide neutre très mobile d'une odeur éthérée, plus dense que l'eau, dans laquelle il est insoluble ; sa saveur est sucrée ; il bout à la température de 55° et passe à la distillation sans altération.

Chauffé vers 350°, en tubes scellés, il se décompose lentement avec formation d'acide chlorhydrique et dépôt de charbon :

$$C^4H^2Cl^2 = 2C^2 + 2HCl,$$

réaction rendant compte de l'explosion qui se produit ordinairement au contact de chlore et de l'acétylène.

Traité par de la potasse aqueuse, vers 200°, ou par de la potasse alcoolique vers 100° seulement, il se transforme en acétate de potassium :

$$C^4H^2Cl^2 + 3KHO^2 = C^4H^3KO^4 + 2KCl + H^2O^2.$$

II. *Perchlorure d'acétylène.*

$$C^4H^2Cl^4.$$

Le perchlorure d'acétylène ou tétrachlorure d'acétylène se prépare, comme il a été dit ci-dessus, en attaquant l'acétylène par un excès de perchlorure d'antimoine. L'expérience doit être conduite avec précaution pour éviter les explosions.

C'est un liquide incolore, très fluide, à saveur sucrée; il possède une odeur qui rappelle celle du chloroforme ; il bout vers 147° sans altération.

Chauffé avec de l'eau à 180°, en vase clos, il s'altère lentement en dégageant de l'acide chlorhydrique. Le chlore l'attaque, surtout à la lumière, et le transforme en sesquichlorure de carbone :

$$C^4H^2Cl^2 + 2Cl^2 = 2HCl + C^4Cl^6.$$

La potasse alcoolique, par une action très ménagée, lui enlève une molécule d'acide chlorhydrique :

$$C^4H^2Cl^4 + KHO^2 = KCl + H^2O^2 + C^4HCl,Cl^2.$$

Ce nouveau corps, qui est du chlorure d'acétylène chloré, bout à 88° ; la potasse alcoolique l'altère sans formation d'acétylène chloré, C^4Cl^2, prévu par la théorie.

Sous l'influence de la potasse alcoolique ou aqueuse, le perchlorure d'acétylène devrait fournir des alcools polyatomiques ou leurs éthers ; mais, de même que le

protochlorure ne fournit que de l'acide acétique, de même le perchlorure, dans des conditions analogues, ne donne que de l'acide glycollique :

$$C^4H^2Cl^4 + 4KHO^2 = 3HCl + H^2O^2 + C^4H^3KO^6.$$

La réaction la plus remarquable que possède ce corps, c'est de se transformer, vers 200°, d'abord en protochlorure chloré,

$$C^4H^2Cl^4 - HCl = C^4HCl^3,$$

puis en chlorure de Julin, $C^{12}Cl^6$, que l'on peut considérer comme un polymère de l'acétylène chloré. A la température de 360°, la transformation est complète au bout de 100 heures de chauffe :

$$3C^4H^2Cl^4 = 6HCl + C^{12}Cl^6.$$

Le chlorure de Julin ou benzine perchlorée résulte donc de la formation de l'acétylène chloré qui tend à prendre naissance,

$$C^4H^2Cl^4 = 2HCl + C^4Cl^2$$
$$3C^4Cl^2 = C^{12}H^6,$$

transformation parallèle à celle qui s'opère directement sur la benzine sous l'influence de la chaleur :

$$3C^4H^2 = C^{12}H^6.$$

III. *Acétylène monochloré.*

$$C^4HCl.$$

Ce corps a été obtenu indirectement par O. Wallach et O. Bischof, en décomposant l'acide acrylique par les alcalis[1].

L'eau est sans action notable sur cet acide à 150-200°; mais l'eau de baryte détermine une réaction violente. En opérant dans un appareil à reflux, il se produit une vive incandescence dans le tube du réfrigérant, accompagnée d'une explosion et d'un dépôt de charbon. Le même phénomène se reproduit dans un courant d'hydrogène seulement lorsque l'on interrompt ce dernier, ce qui prouve que le gaz explosif n'est stable que lorsqu'il est suffisamment dilué dans un gaz inerte.

Pour éviter la rupture de l'appareil, il faut donc maintenir le courant d'hydrogène pendant toute la durée de l'expérience. En faisant barboter le gaz dans du brome, on isole de ce dernier un corps cristallisable dans le chloroforme, fusible à 33-34°, ayant pour composition C^4HClBr^4.

La formation de ce tétrabromure démontre que le gaz explosible est de l'*acétylène monochloré* ou *monochloracétylène*, C^4HCl, corps qui se décompose spontanément en charbon et en hydrogène,

$$C^4HCl = C^4 + HCl,$$

1. *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 751.

et qui prend naissance d'après l'équation suivante :

$$C^6H^2Cl^2O^4 + 3BaHO^2 = C^2Ba^2O^6 + BaCl + 2H^2O^2 + C^4HCl.$$

L'acétylène monochloré est absorbé par le chlorure d'argent ammoniacal ou le réactif cuivreux en donnant des précipités très explosifs. Il jouit de propriétés analogues au bromacétylène, qui se prépare au moyen de la potasse alcoolique et du bromure de brométylène (Reboul).

DÉRIVÉS BROMÉS.

I. *Protobromure d'acétylène.*

$C^4H^2Br^2$.

Ce corps a été obtenu directement par M. Berthelot en faisant passer un courant de gaz dans du brome placé sous une couche d'eau. Dans cette expérience, l'acétylène provenait de la décomposition d'un acétylure cuivreux obtenu par l'action de la chaleur sur de l'éther chauffé au rouge ; le brome était en excès et l'opération a été faite sur une petite échelle, sur trois ou quatre litres de gaz au plus.

En répétant plusieurs fois le même essai, dans des conditions semblables, M. Berthelot a toujours eu entre les mains un liquide dosant 86 0/0 de brome et répondant à la formule d'un protobromure.

Ce liquide est neutre, incolore, oléagineux, d'une odeur rappelant celle du bromure d'éthylène. Il commence à distiller au-dessus de 100°, mais la température monte rapidement et s'élève bientôt jusqu'à 250° ; en même temps, il se dégage de l'acide bromhydrique en abondance. Il semble donc que la chaleur lui fait éprouver une condensation moléculaire et que ce polymère se décompose à son tour avec perte d'acide bromhydrique.

Le protobromure d'acétylène se prépare encore en traitant le perbromure par l'argent ou par le mercure, à une température de 180°. Mais le procédé le plus commode pour l'obtenir consiste à attaquer par le zinc une solution alcoolique de perbromure :

$$C^4H^2Br^4 + Zn^2 = 2ZnBr + C^4H^2Br^2.$$

On peut aussi dissoudre l'acétylène dans l'alcool, soit six volumes, puis ajouter une quantité calculée de brome ; saturer de nouveau le liquide par l'acétylène, ajouter de nouveau du brome, et ainsi de suite. De l'eau, versée à la fin de l'opération, précipite une huile dense que l'on distille avec de la vapeur d'eau, le produit qui passe au voisinage de 100° étant du protobromure d'acétylène pur.

Ainsi préparé, ce corps constitue un liquide incolore, d'une odeur caractéristique, qui rappelle celle du chloroforme. Il bout à 106-109° ; sa densité est égale à 2,2025 à la température de 22°,7 (Sabanejeff).

II. *Perbromure d'acétylène*

$C^4H^2Br^4$.

Syn. : *Tétrabromure d'acétylène.*

En faisant passer de l'acétylène dans du brome placé sous une couche d'eau, c'est-à-dire en se plaçant à peu près dans les mêmes conditions que M. Berthelot, M. Reboul a obtenu le perbromure d'acétylène.

On a cherché à expliquer cette différence d'action par la nature de l'acétylène, qui peut varier suivant son mode de préparation; mais il est plus probable qu'il se forme du protobromure lorsque l'on opère sur de petites quantités, sans qu'il y ait élévation sensible de température; en tout cas, la condition de réussite paraît être la dilution du brome dans un liquide approprié, l'alcool par exemple. Lorsque la température s'élève librement, on obtient toujours du perbromure.

En réagissant sur du brome en vapeur, l'acétylène donne lieu à une réaction énergique, accompagnée d'un grand dégagement de chaleur; après les lavages alcalins, on recueille un produit qui renferme les trois composés suivants :

1° Du perbromure d'acétylène, produit principal;

2° Un corps qui résulte de l'action du brome sur le précédent, le perbromure d'acétylène bromé;

3° Une petite quantité d'une matière cristallisée qui se sépare quand on soumet le mélange à une température de — 20° et qui fond au-dessus de 150°.

Dans aucun cas, il ne se forme d'hydrure d'acétylène tétrabromé lorsqu'on attaque l'acétylène par le brome (Bourgoin).

Le perbromure d'acétylène est un liquide incolore, ayant pour densité 2,248 à la température de 21°. Il est soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, l'aniline, le sulfure de carbone. On peut le distiller dans un courant de vapeur d'eau. Chauffé vers 190°, il perd de l'acide bromhydrique et se change en éthylène tribromé, liquide bouillant à 162-165°. Un éthylène tribromé se forme pendant la préparation du tétrabromure, mais c'est un polymère cristallisé qui ne fond qu'à 175° (Sabanejeff).

Lorsqu'on l'attaque par du sodium, en vue de le transformer en protobromure, il se forme surtout de l'éthylène tribromé liquide, l'argent ou le mercure donnant de préférence du protobromure impur.

La potasse alcoolique ne réagit qu'imparfaitement avec production d'acétylène et d'acétylène bromé, dernier corps qui s'enflamme spontanément à l'air.

L'ammoniaque en solution alcoolique le transforme en bromure d'ammonium et en tribrométhylène :

$$C^4H^2Br^4 + AzH^3 = C^4HBr^3 + AzH^4Br.$$

Même réaction avec l'acétate de potassium.

Les solutions alcooliques de sulfure de potassium et de sulfure d'antimoine réagissent énergiquement avec production d'un corps sulfuré, cristallisant en longues aiguilles incolores.

Avec l'aniline, à chaud, il se forme du bromhydrate d'aniline; en opérant en

présence de la potasse alcoolique, cette dernière étant ajoutée goutte à goutte, il se dégage de l'acétylène bromé, C^4Br^2, spontanément inflammable, et on peut isoler du liquide un corps cristallisé qui est de l'acétylène-triphényle-triamine,

$$C^4H^2Br^4 + 3C^{12}H^5.AzH^2 + 4KHO^2 = C^4H^2(C^{12}H^5)^3Az^3 + 4KBr + 4H^2O^2,$$

corps isomérique avec la rosaniline anhydre et analogue à la phényl-guanidine qu'Hofmann a préparée en attaquant le tétrachlorure de carbone par l'aniline.

Au contact du chlore, soit au soleil, soit à la lumière diffuse, le perbromure est attaqué et le résultat final est le suivant : l'hydrogène et la moitié du brome sont remplacés par le chlore, conformément à l'équation suivante :

$$C^4H^2Br^4 + 3Cl^2 = 2HCl + C^4Cl^4Br^2 + Br^2.$$

Ce corps est du *chlorure d'éthylène chlorobromé*. Il est isomérique avec le *bromure d'éthylène perchloré* ou *chloréthane de Malaguti* (Bourgoin).

Attaqué par le brome en vase clos, le perbromure d'acétylène se transforme en perbromure bromé, C^4HBr^5. Il faut porter la température à 165° pendant 48 heures, chaque tube contenant :

Perbromure d'acétylène.	30 grammes.
Brome pur.	4 centigr., 7.

Ce perbromure bromé est un corps qui cristallise dans l'alcool en magnifiques aiguilles prismatiques pouvant atteindre deux ou trois centimètres de longueur. Il fond à 56-57° en un liquide incolore et transparent; au-dessus de cette température, il n'éprouve aucune altération jusqu'au voisinage de 160°; en le chauffant davantage, il se colore peu à peu et distille vers 200° sans décomposition notable. En effet, le produit distillé, après cristallisation dans l'alcool, reproduit le corps primitif avec toutes ses propriétés (Bourgoin).

Chauffé à son tour avec du brome, vers 180°, il se transforme en sesquibromure de carbone, C^4Br^6.

Le perbromure d'acétylène bromé a la même formule que le dibromure d'éthylène tribromé, $C^4HBr^3Br^2$, corps qui fond, d'après M. Reboul, vers 50° et que la chaleur décompose. Ces deux corps sont-ils isomériques ou identiques? L'examen des cristaux conduit à l'identité (Friedel), les différences physiques, légères d'ailleurs, tenant sans doute à ce que le procédé de M. Reboul donne un produit moins pur que celui que l'on prépare au moyen du brome et du perbromure d'acétylène.

Remarquons enfin que le perbromure d'acétylène a la même composition que le bromure d'éthylène bibromé

$$C^4H^2Br^2.Br^2,$$

corps dont la densité est de 2,88 à 22° (Reboul); on admet que ces deux corps sont isomères, mais ils possèdent des propriétés très rapprochées et sont probablement identiques. En tout cas, ces deux liquides sont certainement isomériques avec l'hydrure d'éthylène tétrabromé, corps solide et cristallisable, obtenu en attaquant par le brome l'acide succinique (Bourgoin).

DÉRIVÉS IODÉS.

I. *Protoiodure d'acétylène.*

$C^4H^2I^2$.

Syn. : *Diiodure d'acétylène*

L'iode et l'acétylène paraissent sans action à la température ordinaire, même à la lumière solaire ; chauffés à 100°, dans un ballon scellé, pendant une vingtaine d'heures, ils donnent naissance à un iodure cristallisé, analogue à l'iodure d'éthylène, mais beaucoup plus stable : c'est du protoiodure d'acétylène,

$$C^4H^2 + I^2 = C^4H^2I^2.$$

Sabanejeff prépare ce corps de la manière suivante : De l'iode, humecté d'alcool absolu, est distribué dans une série de flacons attachés à une même tige, de manière à pouvoir agiter ce système pendant le passage de l'acétylène. L'iode se dissout peu à peu et est remplacé par des cristaux de biiodure ; on lave ceux-ci avec de l'eau, puis à la potasse faible, et l'on achève de les purifier par sublimation ou par cristallisation dans de l'alcool absolu.

Le protoiodure d'acétylène cristallise en longues aiguilles flexibles, cireuses, d'une odeur forte, caractéristique. On peut le conserver sans altération à la lumière diffuse ; toutefois, exposé à la lumière solaire, il est attaqué lentement et finit par prendre une teinte jaune.

Il est très volatil et se sublime aisément en belles aiguilles, même à la température ordinaire, dans le flacon qui le renferme.

Il fond vers 70° (Berthelot), à 75° et se concrète à 70° (Sabanejeff) ; sa densité est égale à 3,303 à la température de 21°.

Il est soluble dans l'alcool bouillant, l'éther, le chloroforme, l'aniline, l'iodure de méthyle, le sulfure de carbone.

Chose curieuse, l'eau mère alcoolique où se sont déposés ses cristaux renferme un dérivé iodé de même composition, mais liquide à la température ordinaire, ne se concrétant qu'à quelques degrés au-desons de zéro, et ne pouvant être distillé même avec la vapeur d'eau. Sa densité, à 21°, a été trouvée égale à 2,942 (Sabanejeff).

II. *Periodure d'acétylène.*

Syn. : *Tétraiodure d'acétylène.*

Pour le préparer, on ajoute avec précaution de l'acétylure d'argent dans une solution éthérée d'iode, aussi longtemps que celle-ci se décolore par l'agitation. A l'évaporation spontanée, le liquide éthéré laisse déposer des cristaux jaunes de periodure.

Ce corps est doué d'une odeur irritante ; il fond vers 74° en se décomposant partiellement (Max Berend). Il est peu volatil à la température ordinaire ; très soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme, le sulfure de carbone.

Chauffé avec une solution alcoolique de potasse caustique, il régénère l'acétylène; en même temps, il se forme un dérivé iodé qui a probablement pour formule C^2HI.

Le brome le convertit en bromoiodure de carbone $C^4Br^3I^3$, avec dégagement d'acide bromhydrique et dépôt d'iode,

$$C^4H^2I^4 + 3Br^2 = C^4Br^3I^3 + 2HBr + IBr.$$

Délayé dans de l'eau, l'acétylure d'argent est attaqué par le brome avec formation de bromure d'argent, de bromure d'acétylène bromé C^4HBrBr^2, et de bromhydrate d'acétylène bromé,

$$C^4HBr^3,HBr.$$

DÉRIVÉS MÉTALLIQUES.

L'acétylène a été découvert et facilement étudié, grâce à la singulière propriété qu'il possède de précipiter un certain nombre de solutions métalliques; les composés qu'il forme avec les métaux sont même plus nombreux et plus variés qu'on ne l'aurait cru tout d'abord. Les uns résultent de la substitution des métaux alcalins à l'hydrogène, ce qui donne des acétylures véritables; les autres dérivent par substitution du métal à l'hydrogène et addition simultanée d'un oxyde, d'un chlorure, d'un bromure, etc. Ce sont les oxydes et les sels de certains radicaux métalliques, qui dérivent de l'acétylène, tels que :

L'oxyde d'argentacétyle.	$(C^4HAg^2)O$
Le chlorure —	$(C^4HAg^2)Cl$
Le sulfate —	$2(C^4HAg^2)OS^2O^6$
L'oxyde de cuprosacétyle	$(C^4HCu^2)O$
Le chlorure —	$(C^4HCu^2)Cl$
Le bromure —	$(C^4HCu^2)Br$
L'iodure —	$(CHCu^2)I$



Fig. 29.

Chauffé doucement dans une cloche courbe au contact de l'acétylène, le potassium

prend feu ; en opérant brusquement, il peut se produire une explosion. Le résultat de la réaction est une matière noirâtre qui prend une couleur jaune bronzée à une température plus élevée. Ce corps, qui est un acétylure de potassium, C^4K^2, est vivement attaqué par l'eau avec un léger dépôt de carbone :

$$C^4K^2 + 2H^2O^2 = 2KHO^2 + C^4H^2.$$

Le même corps prend naissance dans la décomposition de l'éthylène en présence du potassium, et aussi dans les produits complexes de la réaction des métaux alcalins sur l'acide carbonique, l'oxyde de carbone et les carbonates alcalins.

Le sodium réagit moins énergiquement. A une douce chaleur, il fond dans une atmosphère d'acétylène, noircit à la surface ; à la fin de l'expérience, le volume a diminué de moitié ; la réaction principale est donc la suivante :

$$C^4H^2 + Na = C^4HNa + H.$$

Cet hydrogène naissant attaque une autre portion du gaz pour l'hydrogéner, d'où résulte de l'hydrure d'éthylène :

$$5C^4H^2 + HNa = 4C^4HNa + C^4H^6,$$

ou plus simplement :

$$C^4H^2 + 2H^2 = C^4H^6.$$

Au rouge sombre, le volume gazeux ne change pas sensiblement ; on obtient alors un composé charbonneux dans lequel tout l'hydrogène a été remplacé par du sodium :

$$C^4H^2 + Na^4 = C^4Na^2 + H^2.$$

Les deux acétylures sodiques, traités par l'eau, régénèrent l'acétylène.

Le magnésium, en réagissant sur l'acétylène, donne également naissance à un acétylure, quoique moins facilement que les métaux alcalins.

Quant aux autres métaux, ils paraissent sans action, même sous l'influence de la chaleur, celle-ci produisant ses effets à la manière ordinaire. Cependant, le fer détermine une destruction rapide en donnant des carbures empyreumatiques, du carbone et de l'hydrogène, mais il ne se forme pas ici de combinaison spéciale.

L'acétylène, et, d'une façon plus générale, les carbures acétyléniques ne sont pas les seuls carbures capables de s'unir directement aux métaux alcalins : tandis que ces derniers sont sans action sur les carbures saturés et les carbures éthyléniques, ainsi que sur le térébenthène, la benzine, le toluène, le xylène, ils attaquent, à la manière de l'acétylène, le cumolène, la naphtaline, le phényle, le rétène et généralement les carbures pyrogénés riches en carbone (Berthelot).

Parmi les dérivés métalliques qui appartiennent à la deuxième catégorie, ceux de cuivre et d'argent sont les plus importants.

D'après M. Berthelot, les composés cuivreux dérivent d'un radical particulier, le cuprosacétyle,

$$(C^4HCu^2) \text{ ou mieux } (C^4HCu^2)^2.$$

L'*oxyde de cuprosacétyle* est une poudre rougeâtre qui se dépose lorsque l'on fait passer l'acétylène dans une solution de chlorure cuivreux ammoniacal. Le pré-

cipité qui se forme tout d'abord est un oxychlorure de cuprosacétyle, corps vulgairement connu sous le nom d'*acétylure cuivreux*, si souvent employé pour caractériser et pour régénérer l'acétylène. L'ammoniaque finit par en éliminer le chlore et l'amener à l'état d'oxyde hydraté :

$$2CuCl + 2AzH^3 + H^2O^2 + C^4H^2 = (C^4HCu^2)OHO + 2(AzH^4Cl).$$

Cet hydrate perd son eau à 100° ; il doit être desséché avec précaution, car il détone violemment par le choc ou lorsqu'on le chauffe au-dessus de 120°, propriété qui appartient également à l'oxychlorure.

Ce sont ces corps qui prennent spontanément naissance dans les tuyaux à gaz, déterminant parfois des explosions dangereuses.

Le *chlorure de cuprosacétyle* se prépare ainsi qu'il suit, d'après M. Berthelot :

« On dissout le chlorure cuivreux dans une solution concentrée de chlorure de potassium ; on remplit entièrement un vase avec cette liqueur, à l'abri du contact de l'air, et l'on y fait arriver bulle à bulle de l'acétylène. La liqueur jaunit, prend une teinte orange, puis dépose un précipité jaune et cristallin (*chlorure double de cuprosacétyle et de potassium*); on le lave par décantation avec une solution concentrée de chlorure de potassium, ce qui le transforme bientôt en un composé pourpre ; on termine le lavage à l'eau pure. Ce dernier composé est le chlorure de cuprosacétyle. L'ammoniaque le transforme en oxyde ; l'acide chlorhydrique en régénère l'acétylène, etc.[1] »

Les lavages doivent être faits avec une solution très concentrée de chlorure de potassium, afin d'éviter le précipité du chlorure cuivreux contenu dans l'eau mère et qui viendrait se mêler au chlorure acétylométallique ; lorsque le chlorure est complètement éliminé, les lavages à l'eau pure ont pour effet d'enlever le chlorure de potassium.

Le *bromure de cuprosacétyle* s'obtient d'une manière analogue au moyen de l'acétylène et du bromure cuivreux dissous dans le bromure de potassium.

L'*iodure de cuprosacétyle* est un beau corps rouge plus stable que les deux précédents et qui se prépare par le même procédé, c'est-à-dire en attaquant l'acétylène par de l'iodure cuivreux dissous dans l'iodure de potassium ; on lave le sel double qui se précipite, d'abord avec une solution saturée d'iodure de potassium, puis avec de l'eau distillée, etc. Il se distingue de l'iodure mercurique, dont il présente l'aspect, par son insolubilité dans l'iodure de potassium.

Les composés argentiques de l'acétylène dérivent, d'après M. Berthelot, d'un radical particulier, C^4HAz^2, *l'argentacétyle*.

L'*oxyde d'argentacétyle* qui répond à la formule

$$(C^4HAz^2)O \text{ ou mieux } (C^4HAz^2)^2O^2$$

se prépare à l'aide du nitrate d'argent ammoniacal et de l'acétylène. On le lave à l'ammoniaque, puis à l'eau distillée.

Les chlorures, sulfate et phosphate d'argentacétyle s'obtiennent en faisant agir respectivement le gaz sur le chlorure, le sulfate ou le phosphate d'argent dissous dans l'ammoniaque.

1. *Traité élémentaire de chimie organique*, 2e édition, t. I, p. 64.

Tous ces corps sont insolubles et répondent terme pour terme aux sels de protoxyde d'argent. Ils sont explosifs et analogues, comme les sels de cuprosacétyle, aux amidures métalliques.

Il existe encore un *oxyde d'aurosacétyle*, dérivé des protosels d'or; un *oxyde de mercure-acétyle*, etc.

Tous ces corps sont attaqués par les acides avec régénération d'acétylène (voir pour plus de détails : *Ann. de chimie et de physique*, t. IX, p. 385, 1866).

Si l'on résume tout ce qui précède, on voit toujours l'acétylène se comporter comme un carbure doublement incomplet, c'est-à-dire capable de fixer une fois ou deux fois son volume gazeux d'un même corps simple ou composé, ou de deux corps différents, propriété que l'on peut mettre en évidence à l'aide de la formule suivante :

$$C^4H^2\,(-)\,(-).$$

Ainsi, avec l'hydrogène d'abord, puis le brome, on a le bromure d'éthylène :

$$C^4H^2\,(H^2)\,(Br^2) = C^4H^4Br^2.$$

Avec l'hydrogène, puis l'acide iodhydrique, on obtient l'iodhydrate d'éthylène ou éther éthyliodhydrique :

$$C^4H^2\,(H^2)\,(HI) = C^4H^5I\,;$$

Avec l'hydrogène et l'oxygène, l'acide acétique :

$$C^4H^2(H^2)(O^4) = C^4H^4O^4.$$

Avec l'hydrogène, puis l'ammoniaque, l'éthylamine :

$$C^4H^2\,(H^2)\,(AzH^3),\ \text{etc., etc.}$$

D'une manière générale, on voit donc que l'acétylène, par deux réactions successives, peut engendrer tous les corps qui renferment quatre équivalents de carbone. C'est donc à juste titre que l'on a considéré l'acétylène comme l'un des carbures fondamentaux de la chimie organique.

ÉTHYLÈNE.

C^4H^4.

Syn. : *Gaz oléfiant.* — *Hydrogène bicarboné.* — *Éthène.* — *Éthérine.* *Élayle.* — *Bihydrure de carbone.* — *Diméthylène.*

HISTORIQUE.

L'éthylène a été découvert en 1796 par quatre chimistes hollandais, Bond, Deiman, Van Troostwyk et Lauwerenbourg, qui l'appelèrent *gaz oléfiant* (*Oleum fit*), en raison de l'apparence huileuse du liquide qu'il donne avec le chlore.

De Saussure a étudié ensuite sa composition, qui fut, à la suite de ces expériences, définitivement fixée par Gay-Lussac.

Thénard, Gay-Lussac, Dumas, ont établi ses relations avec les alcools et les éthers; les dérivés chloro-substitués ont été surtout étudiés par Regnault dans quelques mémoires d'une admirable précision qui ont fourni un solide appui à la théorie des substitutions. M. Wurtz a transformé le gaz oléfiant en un alcool diatomique, le glycol. M. Berthelot en a fait la synthèse en partant de l'acétylène et du formène; il l'a transformé en alcool éthylique par l'intermédiaire de l'acide sulfurique; puis il a successivement réalisé, en partant de l'éthylène libre, les synthèses des éthers à hydracides, de l'aldéhyde et de l'acide acétique. Enfin, un grand nombre de chimistes ont complété sur un point ou sur un autre l'histoire de ce gaz, depuis une vingtaine d'années.

L'éthylène ne possède pas d'isomère. A la vérité, quelques chimistes ont admis l'existence d'un isomère, l'aldéhydène (Lieben), et ont proposé les formules de constitutions suivantes pour exprimer cette isomérie dans la théorie atomique :

$$\underbrace{\begin{matrix} CH^2 \\ | \\ CH^2 \end{matrix}}_{\text{Ethylène.}} \qquad\qquad \underbrace{\begin{matrix} CH \\ | \\ CH^3 \end{matrix}}_{\text{Ethylidène.}}$$

Mais ce prétendu éthylidène n'a jamais été préparé. Tollens, dans le but de l'isoler, a traité le sodium, en tubes scellés, par le chlorure d'aldéhydène (Éther chlorhydrique chloré); il n'a obtenu qu'un mélange d'acétylène, d'éthylène, d'éthane et d'hydrogène. Le même dérivé chloré, transformé en cyanure, n'a fourni à Maxwell Simpson que de l'acide succinique ordinaire sous l'influence de la potasse caustique.

Les prétendus chlorure, bromure, cyanure, sulfure d'éthylidène ne sont que des dérivés de l'hydrure d'éthylène (Éthane).

PRÉPARATION.

1° *Par synthèse*

L'éthylène a été obtenu synthétiquement par M. Berthelot en combinant l'acétylène et l'hydrogène libres, combinaison qui s'effectue à volumes égaux sous l'influence de la chaleur :

$$C^4H^2 + H^2 = C^4H^4.$$

L'acétylure cuivreux, attaqué par l'hydrogène naissant qui se dégage par l'action du zinc sur l'ammoniaque, donne l'éthylène à la température ordinaire.

On peut aussi, pour réaliser cette synthèse, prendre pour point de départ le formène, que l'on dirige simplement dans un tube chauffé au rouge :

$$2C^2H^4 = C^4H^4 + 2H^2;$$

condensation qui se produit d'une manière plus générale toutes les fois que le gaz des marais prend naissance à une haute température. Par exemple, celui qui se pro-

duit régulièrement dans l'action du sulfure de carbone ou de l'hydrogène sulfuré sur du cuivre contient toujours une notable proportion d'éthylène. C'est également à l'aide du même mécanisme qu'on le rencontre dans la distillation sèche des formiates, ou même dans la décomposition des acétates alcalins par les alcalis.

Le chlore, en réagissant sur le sulfure de carbone, donne divers chlorures, notamment le composé C^4Cl^4, lequel se transforme en éthylène sous l'influence de l'hydrogène naissant (Melsens), ou au rouge sombre en présence de l'hydrogène (Berthelot); enfin ce chlorure, ainsi que le sesquichlorure, C^4Cl^6, chauffé en vase clos avec de la potasse caustique, finit par donner un mélange d'éthylène et d'hydrogène.

2° *Par analyse.*

L'éthylène prend naissance dans un grand nombre de circonstances aux dépens des substances ternaires : par l'action des déshydratants sur l'alcool et sur l'éther; par la distillation sèche des corps gras, des matières résineuses, du caoutchouc, du ligneux; mais c'est surtout la houille qui le fournit en abondance, car il fait partie du gaz d'éclairage.

L'éthylène se prépare régulièrement dans les laboratoires par la déshydratation de l'alcool.

Mitscherlich a proposé de faire passer des vapeurs d'alcool ou d'éther dans un mélange, maintenu bouillant, de 10 parties d'acide sulfurique concentré et de 3 parties d'eau.

Ebelmen a conseillé de faire bouillir un mélange de 4 parties d'acide borique fondu et de 1 partie d'alcool à 97°. Mais l'emploi de l'acide sulfurique est préférable.

A cet effet, on ajoute à de l'alcool à 90° deux fois son volume d'acide sulfurique concentré, soit 1 p. d'alcool pour 5 p. d'acide. On introduit le mélange dans une grande cornue qui ne doit être remplie qu'au tiers de sa capacité (Fig. 30); on conduit le gaz dans

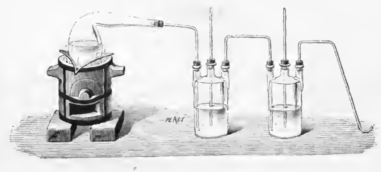


Fig. 30.

un premier flacon qui contient de l'acide sulfurique concentré pour retenir les vapeurs d'alcool et d'éther, puis dans un second flacon contenant une solution de potasse caustique pour absorber l'acide sulfureux et l'acide carbonique qui tendent à se produire vers la fin de l'opération.

Le dégagement gazeux, régulier au début, finit par devenir tumultueux ; le mélange noircit, devient visqueux, se boursoufle à tel point qu'il faut surveiller l'opération et modérer le feu pour éviter les accidents. En dernier lieu, il reste dans la cornue une masse noire, solide, dont la composition est très complexe.

Lorsque l'on veut préparer de grandes quantités de gaz, il est bon d'incorporer du sable au mélange : celui-ci est alors chauffé dans un grand ballon, en portant graduellement la température jusqu'à 165°, de manière à ne pas dépasser 170°.

Dès que le liquide atteint cette température, l'éthylène se dégage en abondance.

On peut d'ailleurs recueillir le gaz purifié sur l'eau ou sur le mercure.

On a cherché à expliquer cette réaction en disant que l'acide sulfurique détermine la formation d'eau, aux dépens de la molécule de l'alcool, en raison de sa grande avidité pour ce liquide, d'où résulte de l'éthylène :

$$C^4H^6O^2 = C^4H^4 + H^2O^2.$$

Mais voici une expérience qui démontre que les choses se passent autrement.

Si, d'après Mitscherlich, on place dans un ballon B de l'acide sulfurique concentré auquel on ajoute une

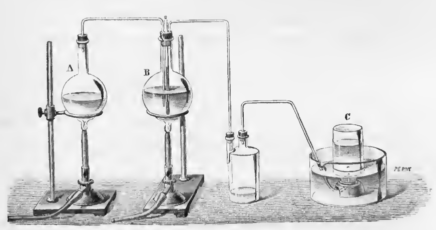


Fig. 51.

quantité d'eau telle que le mélange entre en ébullition vers 160°, soit 100 p. d'acide monohydraté pour 30 p. d'eau ; si, d'autre part, on fait arriver dans ce mélange maintenu à 165° des vapeurs d'alcool absolu provenant d'un ballon A, on recueillera dans le flacon une quantité d'eau qui est exactement égale à celle qui provient de la décomposition de l'alcool, ou, si l'on veut, qui est capable de transformer l'éthylène en alcool. Il est donc probable que l'acide sulfoconjugué, qui se forme au contact de l'alcool, se décompose en eau, éthylène et acide sulfurique à la température de 160°.

Pour obtenir une petite quantité d'éthylène pur, on a conseillé de chauffer une solution alcoolique de bromure d'éthylène avec du zinc en grenaille (Sabanejeff) ; on évite par là les vapeurs d'éther et d'alcool, dont il est difficile de priver entièrement le gaz obtenu par la méthode ordinaire.

Quoi qu'il en soit, l'éthylène pur exige, pour brûler dans l'eudiomètre, 3 volumes d'oxygène, d'où résultent 2 volumes d'acide carbonique et 2 volumes de vapeur d'eau, la formule C^4H^4 répondant à 4 volumes :

$$\underbrace{C^4H^4}_{4\text{ vol.}} + \underbrace{6O^2}_{12\text{ vol.}} = \underbrace{2C^2O^4}_{8\text{ vol.}} + \underbrace{2H^2O^2}_{8\text{ vol.}}$$

PROPRIÉTÉS.

L'éthylène est un gaz incolore, ordinairement doué d'une légère odeur éthérée; mais lorsqu'il est pur et surtout privé de vapeurs d'éther, il rappelle faiblement l'odeur de la marée. Il se liquéfie vers zéro sous une pression de 44 atmosphères (Faraday).

Il est très peu soluble dans l'eau; son coefficient d'absorption, pour la température de 15°, est égal à 0,1615 (Bunsen et Carius); d'ailleurs, la formule qui donne la quantité absorbée aux différentes températures est la suivante :

$$X = 0{,}25629 - 0{,}00913631t + 0{,}000188108t^2.$$

Il est relativement beaucoup plus soluble dans l'alcool et dans l'éther; avec l'alcool absolu, par exemple, on a :

$$X = 3{,}594984 - 0{,}0577167t + 0{,}0006812t^2.$$

Il est fort peu soluble dans l'essence de térébenthine, ainsi que dans les liquides inorganiques, comme l'acide sulfurique et le protochlorure de cuivre ; la chaleur le chasse de ces dissolutions avec la plus grande facilité.

Sa densité est égale à 0,978 (Th. de Saussure), chiffre très rapproché de la densité théorique ;

$$\frac{0{,}829 \times 4 + 0{,}0692 \times 8}{4} = 0{,}97.$$

On remarquera que cette densité est la même que celle de l'azote et de l'oxyde de carbone.

Il brûle avec une flamme blanche, brillante, très éclairante, ne donnant que très peu de noir de fumée. Un équivalent, soit 28 grammes, dégage dans cette combustion 341 calories, quantité qui diffère peu de celle qui résulte de la combustion de 4 équivalents de carbone et de 4 équivalents d'hydrogène. Cependant la formation de l'éthylène, depuis le carbone solide et l'hydrogène, répond à une absorption de chaleur égale à 15 calories ; on retrouve donc ici, quoique à un degré moins accusé, le caractère qui est si marqué dans l'acétylène.

A la chaleur rouge, l'éthylène tend à se scinder en hydrogène et en acétylène :

$$C^4H^4 = C^4H^2 + H^2.$$

Mais les produits de la décomposition entrent en jeu pour leur propre compte : l'hydrogène mis en liberté tend à régénérer l'éthylène, de telle sorte qu'il s'établit bientôt entre les trois gaz, éthylène, hydrogène, acétylène, une sorte d'équilibre

qui fait que la décomposition du premier atteindrait bientôt un maximum qu'on ne pourrait dépasser, si l'un des composants ne tendait à disparaître du mélange, ce gaz plus altérable étant l'acétylène, qui se change peu à peu en benzine, en styrolène, en naphtaline, etc.

D'autre part, l'hydrogène libre réagit en partie sur l'éthylène pour le transformer en hydrure :

$$C^4H^4 + H^2 = C^4H^6;$$

réaction également limitée par la tendance inverse que cet hydrure possède de reproduire ses générateurs.

Enfin, l'hydrure d'éthylène, ainsi produit, se décompose partiellement pour son propre compte en acétylène, en formène et en hydrogène :

$$2C^4H^6 = 2C^2H^4 + C^4H^2 + H^2,$$

réaction qui se développe sur une assez grande échelle et qui rend compte de la présence du formène, signalée depuis longtemps dans la décomposition de l'éthylène par la chaleur.

La formation de l'acétylène et sa tendance à disparaître graduellement du mélange par polymérisation, explique pourquoi l'éthylène, soumis à l'action d'une chaleur prolongée, finit par disparaître en donnant naissance à des carbures de plus en plus condensés, de plus en plus pauvres en hydrogène, le carbone représentant le terme final de toutes ces condensations.

Ceci explique encore pourquoi l'éthylène exerce au rouge sur les carbures une action analogue à celle de l'acétylène, puisqu'il abandonne alors la moitié de l'hydrogène qu'il renferme. Ainsi, en réagissant directement sur la benzine, il engendre le styrolène au même titre que l'acétylène :

$$C^{12}H^6 + C^4H^2 = C^{16}H^8$$
$$C^{12}H^6 + C^4H^4 = C^{16}H^8 + H^2; \text{ etc., etc.}$$

On a vu plus haut que l'éthylène et l'hydrogène libres se combinent lentement au rouge sombre, à volumes égaux, pour former de l'hydrure d'éthylène ; mais, quelle que soit la durée de la réaction, la combinaison est toujours incomplète : elle s'arrête dès qu'il s'est établi un équilibre entre les trois gaz préexistant dans le mélange.

Il est plus facile d'hydrogéner l'éthylène en ayant recours à l'hydrogène naissant. A cet effet, on le combine avec l'acide iodhydrique, ce qui fournit de l'iodhydrate d'éthylène que l'on attaque en vase clos par l'hydracide à la température de 280° :

$$C^4H^4HI + HI = C^4H^6 + I^2.$$

L'oxygène libre n'attaque l'éthylène qu'au rouge, ce qui détermine l'oxydation complète du carbure :

$$C^4H^4 + 6O^2 = 2C^2O^4 + 2H^2O^2.$$

On a vu précédemment que l'oxygène naissant, tel que celui qui est fourni par l'acide chromique pur en solution concentrée, transforme l'éthylène en aldéhyde,

puis en acide acétique, tandis que le permanganate de potassium engendre de l'acide oxalique, par perte d'hydrogène et gain simultanés d'oxygène :

$$C^4H^4 + 5\,O^2 = C^2O^4 + C^4H^2O^8.$$

A la vérité, dans cette réaction, une partie de l'acide bibasique se dédouble en acide carbonique et en acide formique :

$$C^4H^2O^8 = C^2O^4 + C^2H^2O^4.$$

Avec l'air ozonisé, il se développe des vapeurs blanches qui irritent fortement les yeux, bleuissent le papier ozonoscopique et se dissolvent facilement dans l'eau ; cette dernière s'acidifie bientôt et contient alors de l'acide formique (Schœnbein).

Une oxydation indirecte consiste à former d'abord de l'hydrate d'éthylène par l'intermédiaire de l'acide sulfurique, puis à oxyder le produit par les méthodes ordinaires.

L'action des acides est très importante ; elle a surtout été étudiée par M. Berthelot.

Avec les hydracides, la combinaison est directe : elle a lieu à volumes égaux, même à la température ordinaire, mais elle est plus rapide à 100°, en vases scellés. On obtient ainsi :

L'éther chlorhydrique,

$$C^4H^4 + HCl = C^4H^4(HCl) ;$$

L'éther bromhydrique,

$$C^4H^4 + HBr = C^4H^4(HBr) ;$$

L'éther iodhydrique,

$$C^4H^4 + HI = C^4H^4(HI).$$

A leur tour, ces éthers à hydracides peuvent être facilement transformés en éthers à oxacides. Par exemple, l'éther iodhydrique, traité par l'azotate d'argent sec, donne au bain-marie de l'acétate d'éthylène ou éther acétique :

$$C^4H^4(HI) + C^4H^3AgO^4 = AgI + C^4H^4(C^4H^4O^4).$$

Or, ces nouveaux éthers, traités par les alcalis, régénèrent l'alcool et l'acide correspondant.

L'acide sulfurique réagit diversement suivant son degré de concentration.

Lorsque l'on fait arriver dans un tube en V des vapeurs d'acide sulfurique anhydre et de l'éthylène, il y a un vif dégagement de chaleur et formation d'un composé particulier appelé improprement *sulfate de carbyle*. C'est un corps blanc, cristallisable, fusible vers + 10° et qui répond à la formule

$$C^4H^4 2S^2O^6.$$

On obtient le même corps en plaçant un tube ouvert contenant de l'alcool absolu dans un flacon renfermant de l'anhydride sulfurique ; en abandonnant l'appareil à lui-même pendant quelques jours, la combinaison s'effectue peu à peu et on a du sulfate de carbyle imprégné d'acide sulfurique monohydraté :

$$C^4H^4(H^2O^2) + 3S^2O^6 = C^4H^4 2S^2O^6 + S^2H^2O^8.$$

Au contact de l'eau, ce sulfate de carbyle se transforme en *acide iséthionique*, isomère avec l'acide sulfovinique.

L'acide sulfurique fumant engendre directement l'acide iséthionique.

L'acide sulfurique monohydraté et l'éthylène se combinent lentement, sous l'influence d'une agitation prolongée. Pour réaliser cette expérience fondamentale, on remplit un flacon à l'émeri d'éthylène pur ; on y ajoute du mercure et de l'acide monohydraté, puis on ferme le flacon et on soumet le mélange à une agitation très violente. Dans ces conditions, pour absorber un litre de gaz, à l'aide de 40 grammes d'acide, il faut 3/4 d'heure et plus de 3000 secousses (Berthelot). La liqueur acide est étendue de 8 à 10 fois son volume d'eau, puis on procède à une distillation lente : le produit distillé est un mélange d'eau et d'alcool ; ce dernier est séparé à l'état de pureté par une seconde distillation et par l'emploi du carbonate de potassium cristallisé. Il prend naissance d'après l'équation suivante :

$$C^4H^4(S^2H^2O^8) + H^2O^2 = C^4H^4(H^2O^2) + S^2H^2O^8.$$

La synthèse totale de l'alcool se trouve ainsi réalisée, puisque l'éthylène s'obtient avec l'acétylène, lequel tire son origine du carbone et de l'hydrogène libres. M. Berthelot a d'ailleurs vérifié expérimentalement que l'éthylène de synthèse se change en alcool dans les conditions qui viennent d'être précisées.

En raison de son caractère de carbure incomplet, l'éthylène est susceptible de contracter une foule de combinaisons, autres que celles qui précèdent. En voici quelques-unes.

L'acide chlorosulfurique exerce une réaction complexe, suivant les conditions de l'expérience. A froid, notamment, un courant d'éthylène détermine la formation d'un liquide oléagineux qui bout à 154° et qui répond à la formule suivante :

$$C^4H^5ClS^2O^6.$$

Il résulte de la combinaison intégrale des deux corps réagissants :

$$C^4H^4 + S^2O^6HCl = C^4H^4(S^2O^6HCl).$$

L'acide hypochloreux, en solution concentrée, absorbe facilement l'éthylène ; la solution aqueuse, agitée avec de l'éther, abandonne un liquide éthéré qui bout à 128° et qui n'est autre chose que le glycol monochlorhydrique (Carius) :

$$C^4H^4 + ClHO^2 = C^4H^5ClO^2 = C^4H^2(HCl)(H^2O^2).$$

Ce corps est le produit unique de la réaction.

Avec l'anhydride hypochloreux, l'action n'est pas aussi simple : on peut isoler, par distillation fractionnée, du chlorure d'éthylène, puis un liquide particulier qui distille au-dessus de 180° et qui paraît être un monochloro-acétate d'éthyle monochloré (Mulder) :

$$C^4H^3Cl(C^4H^3ClO^4).$$

Toutefois, d'après Pébal et Furst[1], au soleil, les produits de la réaction consistent surtout en acide glycollique. Dans d'autres conditions, c'est l'acide monochloracétique qui forme le produit principal.

1. *Deutsche Chemische Gesellschaft*, t. XI, 2188.

Lorsque l'on fait passer un courant lent d'éthylène dans un mélange d'acétate de chlore et d'anhydride acétique, le gaz est absorbé avec un tel dégagement de chaleur, qu'il faut refroidir avec de l'eau glacée ; en ajoutant de l'eau, il se sépare un liquide pesant qui distille en grande partie à la température de 148° et qui présente la composition, comme les propriétés du glycol acétochlorhydrique :

$$C^4H^4 + C^4H^3ClO^4 = C^4H^2 (C^4H^4O^4) (HCl).$$

Avec la vapeur nitreuse, on a le gylcol dinitreux

$$C^4H^2 (AzHO^4)^2.$$

Le protochlorure de soufre donne avec l'éthylène un liquide visqueux, fétide (Despretz) ; il en est de même du perchlorure, qui fournit également des sulfochlorures.

L'éthylène est vivement absorbé par la benzine en présence du chlorure d'aluminium ; des produits éthylés prennent naissance par l'addition pure et simple des deux carbures : éthyl, diéthyl et triéthylbenzine (Balsohn) :

$$C^4H^4 + C^{12}H^6 = C^{16}H^{10}; \text{ etc.}$$

Enfin, l'éthylène se combine même avec un certain nombre de sels, notamment avec des fluorures, des chlorures et des bromures.

Lorsque l'on fait dans un ballon un mélange de fluorure de bore et d'éthylène, et que l'on expose ce mélange au soleil, à une température de 25 à 30°, on voit se condenser contre les parois un liquide qui distille vers 125° et qui possède une odeur éthérée, très agréable. Il résulte de la combinaison des deux gaz avec élimination d'un équivalent d'acide fluorhydrique (Landolph) :

$$C^4H^4 + BFl^3 = C^4H^3BFl^2 + FlH.$$

En traitant vers 100° le chlorure ferrique par l'éther ordinaire, en présence du phosphore, Kachler a préparé une combinaison cristallisée qui a été considérée comme de l'éthylène chlorure ferreux,

$$C^4H^4 (Fe^2Cl^2) + 2H^2O^2.$$

Chojnacki a essayé d'obtenir directement cette combinaison au moyen de l'éthylène libre et du chlorure ferreux, mais la facile oxydabilité de ce dernier corps entrave la réaction ; on réussit aisément en remplaçant le chlorure par le bromure ferreux : l'attaque est régulière, et, en opérant la concentration de la solution à l'abri de l'air, dans une atmosphère d'acide carbonique, on isole des cristaux qui répondent à la formule

$$C^4H^4 (Fe^2Br^2) + 2H^2O^2.$$

Le bromure de platine forme une combinaison analogue.

Enfin, en faisant passer l'éthylène dans une dissolution chlorhydrique de chlorure platineux, Birnbaum a reproduit le produit découvert autrefois par Zeize à l'aide du bichlorure de platine et de l'alcool :

$$C^4H^4 (Pt^2Cl^2) + Aq.$$

Les autres carbures éthyléniques sont susceptibles de donner naissance à des combinaisons analogues.

DÉRIVÉS CHLORÉS.

Un mélange de chlore et d'éthylène s'enflamme aisément, brûle avec une flamme fuligineuse et laisse comme résidu un abondant dépôt de charbon :

$$C^4H^4 + 2Cl^2 = 4HCl + 2C^2.$$

Lorsque les deux gaz sont amenés sous une cloche, sur la cuve à eau (Fig. 32), la combinaison se fait peu à peu à la lumière diffuse, les deux gaz disparaissent à volumes égaux et sont remplacés par des gouttelettes oléagineuses, qui tombent au fond de l'eau, et qui sont constituées par du *chlorure d'éthylène* ou liqueur des Hollandais :

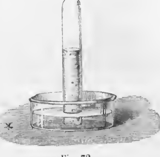


Fig. 32.

$$C^4H^4 + Cl^2 = C^4H^4Cl^2.$$

Le chlorure d'éthylène est le point de départ d'un grand nombre de composés chlorés que l'on peut diviser en deux séries : la 1re série comprenant la liqueur des Hollandais et ses dérivés chlorosubstitués ou *chlorures d'éthylène chlorés ;* la seconde, les dérivés chlorés de l'éthylène ou *éthylènes chlorés.*

I. CHLORURE D'ÉTHYLÈNE.

$$C^4H^4Cl^2.$$

Syn. : *Liqueur des Hollandais. — Dichlorhydrine glycolique. — Bichlorure d'éthylène.*

Le *chlorure d'éthylène* a été découvert, en même temps que l'éthylène, par les mêmes chimistes, d'où le nom de *liqueur des Hollandais* qu'on lui a donné et qu'il porte encore aujourd'hui. Il a été successivement étudié par Liebig, Dumas, Laurent, Regnault, I. Pierre, Wœhler, Lempricht, etc.

Préparation.

Lorsque l'on veut le préparer en quantité notable, Regnault conseille la marche suivante :

On prépare l'éthylène, à la manière ordinaire, dans une grande cornue A (Fig. 33).

Le gaz traverse un premier flacon laveur concentré pour retenir les vapeurs d'alcool et d'éther, puis un second flacon C qui contient une dissolution de potasse

caustique, afin d'absorber les acides sulfureux et sulfurique; il se rend ensuite dans un grand flacon D à 3 tubulures, où il se mélange intimement à du chlore lavé

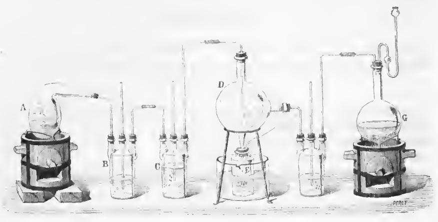


Fig. 33.

qui se dégage d'un ballon tubulé G, muni d'un tube de sûreté; les gouttelettes oléagineuses tombent dans la tubulure inférieure et sont reçues dans un flacon E convenablement refroidi; l'excès du gaz s'échappe, d'ailleurs, par cette même tubulure.

Le produit est d'abord lavé à plusieurs reprises avec de l'eau, puis distillé plusieurs fois, alternativement avec de l'acide sulfurique et de la potasse qui détruisent les petites quantités de produits chlorés provenant de l'action du chlore sur les vapeurs d'éther ordinairement entraînées, alors surtout que le dégagement gazeux est rapide. On peut plus simplement agiter le chlorure impur avec une dissolution de carbonate de soude, le dessécher sur du chlorure de calcium, puis le soumettre à deux ou trois rectifications.

Dans tous les cas, il est important de ne pas pousser l'opération trop loin. Si le flacon à potasse, par exemple, venait à être sursaturé, de manière à ne plus contenir que du bisulfite de potassium, le chlorure d'éthylène contiendrait une notable quantité d'acide chlorosulfurique qui lui communiquerait une odeur sulfureuse très pénétrante. En effet, il est digne de remarque que le chlore et l'acide sulfureux seuls ne se combinent que difficilement, même sous l'influence de la radiation solaire, tandis que la combinaison de ces deux gaz se fait à la lumière diffuse en présence du gaz oléfiant. Réciproquement, le chlore et l'éthylène, à l'état sec, ne réagissent pas l'un sur l'autre à la lumière diffuse, alors que la combinaison s'effectue très bien en présence de l'acide sulfureux.

Le chlorure d'éthylène prend encore naissance lorsque l'on fait passer un courant d'éthylène dans du perchlorure d'antimoine maintenu en fusion, ou encore lorsque l'on fait réagir le perchlorure de phosphore sur le glycol (Wurtz).

Propriétés.

Le chlorure d'éthylène est un liquide de consistance huileuse, pesant, incolore, d'une saveur douceâtre, d'une odeur éthérée non désagréable. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther ; il dissout plusieurs corps, notamment le phosphore, surtout à chaud.

Il bout à 82°,5 sous la pression de 0,765 (Regnault) ; à 85°, sous la pression de 0,77 (Dumas). La densité est de 1,256 à 12° (Regnault), de 1,24 à 18° (Liebig) ; sa densité de vapeur a été trouvée égale à 3,4434 par Gay-Lussac, 3,46 par Dumas, 3,478 par Regnault. Théorie : 3,43.

Il est inflammable et brûle avec une flamme verte, très fuligineuse, en répandant d'abondantes vapeurs d'acide chlorhydrique.

En passant dans un tube chauffé au rouge, il donne des produits complexes : du charbon, du chlorure de carbone, de l'acide chlorhydrique, de la naphtaline.

Il ne précipite pas immédiatement par le chlorure d'argent, même en dissolution alcoolique.

Le potassium le décompose à chaud avec formation d'éthylène chloré et de gaz chlorhydrique.

Chauffé avec du cuivre, de l'eau et de l'iodure de potassium, vers 275°, il régénère de l'éthylène ; l'action est difficile et toujours incomplète, car il se forme simultanément une certaine quantité d'éthylène monochloré.

Exposé sous l'eau, au soleil, il est lentement attaqué avec production d'éther acétique et d'acide chlorhydrique :

$$2C^4H^4Cl^2 + 2H^2O^2 = C^4H^4(C^4H^4O^4) + 4HCl.$$

L'acide sulfurique est sans action sur lui, propriété qui a été mise à profit pour sa purification, comme on l'a vu plus haut.

A la température ordinaire, il n'est pas attaqué par le gaz ammoniac ; mais en vases scellés, avec une dissolution aqueuse ou alcoolique d'ammoniaque, on obtient des bases mono, di, triéthyléniques, suivant que l'un ou l'autre des corps est en excès :

$$C^4H^4Cl^2 + 4AzH^3 = 2AzH^4Cl + \underbrace{C^4H^4(AzH^2)^2}_{\text{Ethylène-diamine}} \text{ ; etc.}$$

Avec l'aniline, on obtient l'éthylène-diphénylamine.

L'attaque par la potasse aqueuse est difficile ; elle est au contraire très facile avec la potasse alcoolique, comme on le verra plus loin.

Une solution de sulfure de potassium ou de sulfhydrate donne avec le chlorure d'éthylène du sulfure et du sulfhydrate d'éthylène, ainsi que du chlorure de potassium.

Mais de tous les réactifs, c'est le chlore qui exerce l'action la plus remarquable.

Le chlore sec se dissout en abondance dans la liqueur des Hollandais. Cette dissolution effectuée, si l'on porte le tout au soleil, il s'établit une réaction très vive, avec dégagement d'acide chlorhydrique ; la liqueur se décolore complètement.

En la saturant de nouveau, une seconde exposition au soleil produit le même résultat ; bref, en répétant suffisamment ces opérations, on obtient finalement un nouveau corps, moins volatil que son générateur, car il bout à 115°; sa densité, à l'état liquide, s'est élevée à 1,422, et à l'état de vapeur à 4,6. C'est de la liqueur des Hollandais, dans laquelle 1 équivalent d'hydrogène a été remplacé par 1 équivalent de chlore ; en effet, ce corps, qui a pour formule $C^4H^3Cl^3$, est de la *liqueur des Hollandais monochlorée* ou *chlorure d'éthylène chloré*.

Si l'on opère maintenant sur ce dernier corps comme sur la liqueur des Hollandais, c'est-à-dire si on le sature plusieurs fois par du chlore au soleil, on obtiendra un autre dérivé, la *liqueur des Hollandais bichlorée*, qui bout à 135° et dont la densité de vapeur est égale à 5,79, de telle sorte que son équivalent est encore représenté par 4 volumes :

$$\frac{0,829 \times 4 + 0,069 \times 4 + 2,44 \times 8}{4} = 5,78.$$

La liqueur des Hollandais bichlorée, $C^4H^2Cl^4$, soumise de nouveau à l'action du chlore dans les conditions précitées, se transforme en *liqueur des Hollandais trichlorée*, C^4HCl^5, qui bout à 153° et dont la densité de vapeur est égale à 7,08.

Enfin, ce dernier produit, sursaturé par le chlore au soleil, perd son dernier équivalent d'hydrogène, et on obtient un *chlorure de carbone*, C^4Cl^6, qui est de *la liqueur des Hollandais quadrichlorée* ou *perchlorée*, corps solide que l'on peut amener à l'état de beaux cristaux et dont la densité de vapeur est encore représentée par 4 volumes.

On a donc la série suivante :

	Formules	Points d'ébull.	Densité à zéro	D. de vapeur
Chlorure d'éthylène	$C^4H^4Cl^2$ . .	85° . .	1,28. . .	3,45
— — chloré. . . .	$C^4H^3Cl^3$ . .	114° . .	1,422 . .	4,60
— — bichloré. . .	$C^4H^2Cl^4$ . .	139° . .	1,612 . .	5,79
— — trichloré . .	C^4HCl^5 . .	154° . .	1,663 . .	7,08
— — perchloré . .	C^4Cl^6 . .	188° . .	2(crist.) .	8,16

Tous ces corps, réduits en vapeurs, occupent le même volume gazeux, et leurs équivalents sont représentés par 4 volumes.

Leurs densités, soit à l'état liquide, soit à l'état de vapeur, ainsi que leurs points d'ébullition, s'élèvent avec une régularité parfaite. On peut admettre qu'ils représentent le *même groupement moléculaire* et qu'ils ne diffèrent entre eux que par ceci : l'hydrogène est graduellement remplacé par des quantités équivalentes de chlore.

L'action de la potasse alcoolique sur chacun d'eux a conduit Regnault à les considérer comme des combinaisons d'éthylènes chlorés et d'acide chlorhydrique. La liqueur des Hollandais, d'après cela, aurait pour formule rationnelle :

$$C^4H^4Cl^2 = C^4H^3Cl,HCl.$$

Mais on ne savait pas à cette époque qu'elle peut perdre un second équivalent d'acide chlorhydrique, de telle sorte que l'on pouvait tout aussi bien admettre la formule suivante :

$$C^4H^2(HCl)(HCl).$$

Depuis que M. Wurtz a démontré que le chlorure d'éthylène est l'éther chlorhydrique du glycol, il convient d'adopter cette seconde formule, qui correspond d'ailleurs à celle du glycol :

$$C^4H^6O^4 = C^4H^2(H^2O^2)(H^2O^2).$$

Le chlorure d'éthylène et ses dérivés chlorosubstitués peuvent être changés par substitution inverse en hydrure d'éthylène ; mais les dérivés chlorés de ce carbure sont isomériques avec ceux de la liqueur des Hollandais.

II. ÉTHYLÈNES CHLORÉS.

1° *Éthylène monochloré.*

$$C^4H^3Cl.$$

Syn. : *Chlorure de vinyle, chlorure d'aldéhydène.*

La liqueur des Hollandais n'est pas attaquée, du moins d'une manière sensible, par une dissolution aqueuse de potasse caustique, car on peut la distiller avec cette solution sans altération notable. Il en est tout autrement lorsqu'on l'attaque avec une dissolution alcoolique : la décomposition est immédiate, il se dépose du chlorure de potassium en abondance, et le soluté renferme alors une nouvelle substance très volatile. Pour obtenir cette dernière, on distille avec précaution au bain-marie la liqueur alcoolique ; on fait passer les produits gazeux dans un appareil à boules contenant de l'acide sulfurique concentré qui retient les vapeurs d'alcool, puis dans une dissolution de potasse pour arrêter l'acide chlorhydrique ; on les amène enfin dans un récipient maintenu au-dessous de zéro, au moyen d'un mélange de glace et de chlorure de calcium. Dans ces conditions, il se condense un liquide extrêmement volatil, d'une odeur vive, faiblement alliacée, ayant pour formule :

$$C^4H^3Cl.$$

Ce corps est donc de l'éthylène dans lequel 1 équivalent d'hydrogène est remplacé par 1 équivalent de chlore, ou, si l'on veut, du chlorure d'éthylène qui a perdu une molécule d'acide chlorhydrique :

$$C^4H^4Cl^2 - HCl = C^4H^3Cl.$$

L'éthylène monochloré est gazeux à la température ordinaire et se liquéfie vers —18° ; il possède une odeur alliacée très prononcée. Il est combustible et brûle avec une flamme bordée de vert, à la manière des composés chlorés.

Il est insoluble dans l'eau, soluble en toute proportion dans l'alcool et dans l'éther.

Le chlore et le perchlorure d'antimoine le transforment en *chlorure d'éthylène chloré*,

$$C^4H^3Cl + Cl^2 = C^4H^3Cl^3.$$

A cet effet, on l'amène dans le perchlorure, qui en dissout de grandes quantités ; il suffit ensuite de soumettre la solution saturée à la distillation.

A la température ordinaire, le potassium est sans action sur l'éthylène chloré ; à chaud, le métal devient incandescent, il se dépose du charbon et il se dégage d'abondantes vapeurs blanches qui renferment de la naphtaline.

Enfin, une solution alcoolique et concentrée de potasse caustique tend à lui enlever une molécule d'acide chlorhydrique, d'où résulte de l'acétylène,

$$C^4H^3Cl - HCl = C^4H^2,$$

réaction qui s'effectue plus aisément sous l'influence de l'éthylate de sodium.

L'étincelle électrique paraît sans action, car il n'y a pas de diminution de volume, même après l'introduction d'une petite quantité de potasse caustique (Regnault).

2° *Éthylène bichloré.*

$$C^4H^2Cl^2.$$

Ce corps, comme le précédent, a été découvert par Regnault.

Lorsque l'on dissout la liqueur des Hollandais monochlorée dans une solution alcoolique de potasse caustique, il se dépose du chlorure de potassium et il se dégage un corps très volatil que l'on fait passer d'abord dans un premier flacon qui renferme une solution de protochlorure de cuivre ammoniacal, puis dans un deuxième flacon qui contient un peu d'eau distillée ; on recueille dans un récipient refroidi un liquide qui répond à la formule $C^4H^2Cl^2$ et qui bout au voisinage de 37°. Il a pour densité 1,25 ; sa densité de vapeur est égale à 3,35. Densité calculée : 3,36.

Il se conserve mal, car, même en tubes scellés, il se polymérise spontanément et se transforme en un corps solide et cristallisé.

Additionné de chlore, le mélange s'enflamme au soleil avec dépôt de charbon ; mais à la lumière diffuse, l'hydrogène est successivement éliminé et l'on obtient finalement du sesquichlorure de carbone,

$$C^4H^2Cl^2 + 3Cl^2 = 2HCl + C^4Cl^6.$$

3° *Éthylène trichloré.*

$$C^4HCl^3.$$

Ce corps paraît se former lorsque l'on traite par une dissolution alcoolique de potasse le chlorure d'éthylène bichloré.

C'est un liquide huileux dont le point d'ébullition est situé au voisinage de 90°. Il ne peut être distillé sans décomposition, car il dégage de l'acide chlorhydrique sous l'influence de la chaleur.

4° *Éthylène perchloré.*

C^4Cl^4.

Syn. : *Protochlorure de carbone. — Dichlorure de carbone. — Éthylène quadrichloré. — Hydrogène bicarboné perchloré.*

On l'obtient en traitant par la potasse alcoolique la liqueur des Hollandais trichlorée,

$$C^4HCl^5 - HCl = C^4Cl^4.$$

Ici, tout l'hydrogène du gaz oléfiant a été remplacé par du chlore, et cette substance, qui est un simple chlorure de carbone, a une formule qui répond également à 4 volumes.

L'éthylène perchloré se produit lorsque l'on fait passer du sesquichlorure de carbone à travers un tube rougi contenant des fragments de porcelaine. C'est le procédé de Faraday. Ce procédé est défectueux, car il donne un liquide qui contient toujours du sesquichlorure provenant, soit de celui qui a échappé à la décomposition, soit de celui qui se régénère dans les parties froides de l'appareil.

Pour tourner cette difficulté, Regnault a proposé d'ajouter, par petites parties, du sesquichlorure dans une solution alcoolique légèrement chauffée de sulfure de potassium saturé d'acide sulfhydrique ; on distille et on précipite la liqueur distillée par l'eau. Il se forme toujours un composé sulfuré très fétide, ce qui rend l'opération très désagréable à effectuer. D'ailleurs le rendement n'est pas satisfaisant.

Geuther a proposé de réduire le sesquichlorure par l'hydrogène naissant, au moyen de l'acide sulfurique et du zinc granulé, mais ce procédé n'est pas encore très productif. Si l'on veut suivre cette marche, il est préférable d'ajouter simplement au sesquichlorure dissous dans l'alcool de la grenaille de zinc ; le mélange ne tarde pas à s'échauffer et la réaction s'établit avec une grande énergie ; on filtre et on précipite par l'eau la liqueur alcoolique (Damoiseau).

Voici une méthode très simple qui donne d'excellents résultats (Bourgoin) :

On dissout à chaud le sesquichlorure de carbone dans le double de son poids d'aniline commerciale bouillant vers 185-186°, et on chauffe le mélange dans une cornue, à la température de 170° ; on recueille le produit qui distille lentement, goutte à goutte, dans un récipient qu'il est à peine nécessaire de refroidir.

L'action commence immédiatement et la solution prend rapidement une belle coloration rouge ; néanmoins, l'opération est assez longue, car, en opérant sur 500 grammes de produit, elle exige environ 6 heures pour être terminée.

Le liquide obtenu est de l'éthylène perchloré contenant en dissolution de l'aniline et un peu de sesquichlorure de carbone ; pour le priver de ce dernier corps, on y ajoute son poids d'aniline et l'on distille à une température comprise entre 130 et 145°. Au moyen d'un lavage à l'acide sulfurique étendu, on enlève aisément la petite quantité d'aniline qu'il renferme.

La cornue contient un résidu fortement coloré qui se prend en masse par le refroidissement, et qui n'est autre chose que du rouge d'aniline. La réaction qui donne ici naissance à l'éthylène perchloré est donc analogue à celle qui a fourni primitivement la fuchsine au moyen du bichlorure d'étain.

En suivant exactement les indications qui précèdent, on obtient sensiblement le rendement théorique.

Ainsi préparé, l'éthylène perchloré n'est pas cependant tout à fait pur, car son poids d'ébullition n'est pas absolument fixe. Cependant la presque totalité passe vers 121° ; on met de côté les premières et les dernières portions qui passent dans le récipient.

On s'explique aisément, d'après cela, pourquoi les chimistes ne sont pas d'accord sur ce point d'ébullition, Regnault par exemple indiquant 122°, tandis que Geuther ne donne que 116°,7.

On obtient l'éthylène perchloré absolument pur en prenant pour point de départ le bromure de chloréthose (Bourgoin).

A cet effet, on additionne de son poids de brome l'éthylène perchloré préparé par l'une des méthodes précédentes ; après quelques instants d'exposition au soleil, le tout se prend en une masse solide que l'on fait cristalliser dans un mélange d'alcool et d'éther.

Le bromure de chloréthose, ainsi obtenu, est traité par l'aniline commerciale, à la manière du sesquichlorure, mais à une température comprise entre 140 et 150° seulement. Il ne reste plus qu'à laver le produit distillé avec de l'acide sulfurique étendu et à le sécher sur du chlorure de calcium.

Préparé par ce procédé, l'éthylène perchloré a une saveur sucrée et une odeur éthérée qui rappelle celle du chloroforme. Il bout exactement à 121° et sa densité à zéro est égale à 1,6595 (Bourgoin). D'après Regnault, cette densité est égale à 1,619 à 20° ; à 1,612 à 10°, d'après Geuther.

La densité de vapeur expérimentale est 5,724 (Regnault).

Théorie :

$$\frac{4 \times 6 + 4 \times 35,5}{2} \times 0,0692 = 5,74.$$

Il est insoluble dans l'eau, les acides et les alcalis aqueux, soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, les huiles fixes et volatiles.

La chaleur le décompose partiellement en chlore et en chlorure de Julin :

$$3C^4Cl^4 = C^{12}Cl^6 + 3Cl^2.$$

Ses vapeurs, en passant sur de la baryte chauffée au rouge, donnent naissance à du chlorure de baryum, de l'acide carbonique et du charbon.

D'après Kolbe, le chlore et l'eau, en réagissant simultanément, engendrent d'abord du sesquichlorure, puis de l'acide trichloracétique :

$$C^4H^4 + Cl^2 = C^4Cl^6 ;$$
$$C^4Cl^6 + 2H^2O^2 = 3HCl + C^4H^3Cl^3O^4.$$

La potasse le transforme vers 200° en oxalate de potassium, chlorure de potassium et hydrogène (Geuther).

Enfin, à la lumière solaire, il absorbe le chlore pour le changer en sesquichlorure, tandis que le brome donne le bromure de chloréthose de Malaguti ou bromure d'éthylène perchloré.

En résumé, par la substitution du chlore à l'hydrogène, l'éthylène forme une

série très régulière, que l'on peut considérer comme le type de l'action du chlore sur les carbures d'hydrogène :

		Formules	Points d'ébullition.	Densité à zéro.
Éthylène		C^4H^4	Gaz.	»
—	chloré	C^4H^3Cl	— 18°.	»
—	bichloré	$C^4H^2Cl^2$	+ 37°.	1,25
—	trichloré	C^4HCl^3	+ 90°.	»
—	quadrichloré	C^4Cl^4	+ 121°.	1,649.

DÉRIVÉS BROMÉS.

En réagissant sur l'éthylène, le brome donne une série de dérivés qui répondent terme pour terme aux dérivés chlorés.

Ces nouveaux corps sont très importants, car ils se prêtent mieux que les précédents à des transformations qui conduisent à des synthèses d'un haut intérêt.

I. BROMURE D'ÉTHYLÈNE.

$C^4H^4Br^2$.

Syn. : *Hydrocarbure de brome, Glycol dibromhydrique.*

Ce corps a été découvert par Balard en 1826. Il a été étudié par plusieurs chimistes, notamment par Lœwig, Sérullas, Regnault, Hofmann.

Pour le préparer, on introduit dans un grand ballon rempli d'éthylène un petit tube contenant du brome, et on agit jusqu'à décoloration.

On peut aussi, quand on veut opérer plus en grand, faire passer le gaz bien lavé dans un flacon refroidi que l'on agite continuellement et qui contient du brome placé sous une couche d'eau ; on dispose à la suite de ce flacon, pour ne rien perdre, deux flacons vides et un flacon de potasse qui retient le brome entraîné.

Le produit est lavé avec une solution alcaline étendue, puis séché sur du chlorure de calcium et rectifié sur de l'acide sulfurique.

C'est un liquide incolore, doué d'une odeur agréable, ayant une saveur sucrée. Il se congèle au-dessous de 13°, bien qu'il puisse rester liquide jusqu'au voisinage de zéro, soit par surfusion, soit par suite de la présence de quelques traces d'impuretés.

Sa densité à 21° est égale à 2,163, il bout à 131°,5. Regnault a trouvé pour la densité de vapeur 6,485. Théorie : 6,56.

Il ne paraît pas susceptible d'être attaqué par le brome, même au soleil; dans ces conditions, le chlore le transforme en chlorobromure.

En présence du zinc et de l'eau, vers 300°, c'est-à-dire sous l'influence de l'hydrogène naissant, il régénère de l'éthylène mêlé d'hydrogène libre. La même réaction a lieu, en vases scellés, avec du cuivre, de l'eau et de l'iodure de potassium : il faut chauffer vers 275° pendant plusieurs heures pour obtenir ce résultat (Berthelot).

Le potassium l'attaque à une douce chaleur et le charbonne à une température plus élevée.

es acides minéraux, même les plus énergiques, comme l'acide sulfurique, n'ont aucune action sur lui. Toutefois, l'acide nitrique fumant l'attaque vivement : il se dégage des vapeurs nitreuses, du brome, du bromure de nitrosyle et l'on peut isoler du mélange des cristaux jaunâtres, détonants, à peine solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool et dans l'éther. Ce corps constitue un dérivé tétranitré du brome d'étylène, $C^4(AzO^4)^4Br^2 + 2KHO^2$, que les acides décomposent en mettant en liberté le bromure d'éthylène tétranitré, liquide qui présente peu de stabilité (Villiers).

Les mono et disulfures de potassium donnent respectivement les sulfures

$$C^4H^4S^2, C^4H^4S^4,$$

tandis que le sulfhydrate de sulfure le transforme en sulfhydrate d'éthylène.

L'ammoniaque, l'aniline, les phosphures, etc., engendrent des bases éthyléniques : monamines, diamines, polyamines.

Mais la réaction la plus intéressante est celle qui est due à l'acétate d'argent : il se forme du diacétate d'éthylène qui se transforme ensuite en glycol sous l'influence des alcalis (Wurtz).

L'acétate de potassium, en solution alcoolique, fournit du glycol monoacétique ; le cyanure de potassium, du cyanure d'éthylène (Maxwel Simpson).

En réagissant sur le glycol, le bromure d'éthylène donne du dioxyéthylène et des alcools polyéthyléniques (Lourenço).

Chauffé en vase clos, vers 275°, avec de l'acide iodhydrique, il se transforme en hydrure d'éthylène.

Comme on le voit, le bromure d'éthylène se prête à un grand nombre de transformations; en outre, ces dernières sont généralement plus faciles à effectuer qu'avec la liqueur des Hollandais. En échangeant son hydrogène contre du brome, il donne naissance aux composés suivants :

1° Le *bromure d'éthylène bromé*, $C^4H^3Br^3$.

On l'obtient en faisant absorber du brome à de l'éthylène bromé :

$$C^4H^3Br + Br^2 = C^4H^3Br.Br^2.$$

La réaction s'effectue avec une grande énergie : chaque goutte de brome est immédiatement absorbée avec un vif dégagement de chaleur (Wurtz).

Il se forme ainsi un liquide dense qu'on lave à l'eau alcalisée, puis à l'eau pure ; on le dessèche du chlorure de calcium.

C'est un liquide incolore dont l'odeur rappelle celle du chloroforme ; sa densité est égale à 2,62, à la température de 23° ; il bout à 186°,5.

La potasse alcoolique exerce sur lui une action complexe ; il se forme du bibromure d'éthylène, de l'éthylène monobromé, en même temps que de l'acétylène (Sawitsch) et de l'acétylène bromé (Reboul).

D'après M. Caventou, le bromure d'éthylène bromé est identique avec le bromure d'éthylène bibromé.

2° Le *bromure d'éthylène bibromé*, $C^4H^2Br^4$.

Obtenu en faisant réagir le brome sur l'éthylène bibromé. C'est un liquide incolore qui bout vers 200°, en se décomposant partiellement. Densité, 2,88, à 22°.

Ses vapeurs attaquent les yeux. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Il est probablement identique avec le perbromure d'acétylène, mais il est isomérique avec l'hydrure d'éthylène tétrabromé (Bourgoin).

3° Le *bromure d'éthylène tribromé*, C^4HBr^3.

On l'obtient en faisant arriver doucement du brome dans de l'éthylène tribromé. La réaction est très énergique; on le lave à la potasse, puis à l'eau.

On le prépare aussi en faisant réagir le brome en vase clos sur le perbromure d'acétylène; il faut chauffer le mélange souvent pendant deux jours, à la température de 165°.

Perbromure d'acétylène	30 grammes
Brome pur.	$4^{cc},7$

On comprime les cristaux et on les fait cristalliser dans de l'alcool à 90 degrés. Il fond à 56-57° et distille vers 200°, sans décomposition notable; chauffé avec du brome à 180°, il se transforme en sesquibromure de carbone (Bourgoin).

On a vu plus haut qu'en traitant par la potasse alcoolique le bromure d'éthylène bromé, il se dégage un mélange d'acétylène et d'acétylène bromé : en conduisant doucement ce mélange dans du brome placé sous une couche d'eau, M. Reboul a obtenu du perbromure d'acétylène et du bromure d'éthylène tribromé, ce dernier pouvant se séparer, à basse température, par cristallisation du premier qui conserve l'état liquide.

Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther; ces deux derniers véhicules l'abandonnent, par évaporation spontanée, sous forme de beaux cristaux prismatiques, identiques avec ceux que l'on obtient en traitant par le brome le perbromure d'acétylène (Bourgoin). Il fond vers 50° (Reboul), à 56°,5 (Bourgoin).

II. ÉTHYLÈNES BROMÉS.

En remplaçant dans l'éthylène l'hydrogène par le brome, équivalent par équivalent, on obtient une série parallèle à celle des dérivés chlorés :

Éthylène.	C^4H^4
— monobromé	C^4H^3Br
— bibromé.	$C^4H^2Br^2$
— tribromé.	C^4HBr^3
— tétrabromé.	C^4Br^4.

1° *Éthylène monobromé.*

C^4H^3Br.

Il a été découvert par Regnault (1835) en traitant une solution alcoolique de bromure d'éthylène par une dissolution alcoolique concentrée de potasse caustique. La réaction est si vive que le liquide entre en ébullition en dégageant une odeur

éthérée. On distille au bain-marie, à une température de 35 à 40° seulement; il passe un gaz d'une odeur éthérée, alliacée, mélangé à des vapeurs alcooliques.

On ne peut pas faire ici la purification à l'aide de l'acide *sulfurique* qui exerce une action décomposante très marquée; on arrive au but par un lavage avec un peu d'eau, puis en obligeant le gaz à traverser une longue colonne remplie de chlorure de calcium; on le condense ensuite dans un récipient refroidi.

L'analyse de ce gaz conduit à la formule C^4H^3Br. Il a donc pris naissance d'après l'équation suivante :

$$C^4H^4Br^2 + KHO^2 = KBr + H^2O^2 + C^4H^3Br.$$

C'est un liquide incolore, très mobile, aussi volatil que l'éther chlorhydrique, car il bout vers 18°; sa densité est 1,52; densité de vapeur, 3,691; son odeur alliacée, non désagréable. Il est notablement soluble dans l'eau.

Au contact du brome, dans une ampoule fermée, après plusieurs jours d'exposition au soleil, il fournit d'abondantes vapeurs d'acide bromhydrique et l'eau précipite un liquide huileux qui paraît renfermer du bromure d'éthylène.

Les acides chlorhydrique et bromhydrique sont sans action sur lui.

Le potassium le décompose lentement dès la température ordinaire; à chaud l'action est vive, le métal devient incandescent et il se dépose du carbone.

Il n'est pas attaqué par une solution alcoolique de potasse à la température de 100°, même après un contact prolongé (Cahours).

L'amylate ou l'éthylate de sodium fournissent de l'acétylène, en même temps que l'alcool correspondant est régénéré (Sawitsch) :

$$C^4H^3Br + C^4H^5NaO^2 = NaBr + C^4H^6O^2 + C^4H^2.$$

Une transformation analogue a lieu quand on oblige ses vapeurs à traverser une dissolution de nitrate d'argent, car il se précipite de l'acétylure d'argent (Miasnikoff).

L'éthylène bromé paraît susceptible de se polymériser : abandonné à lui-même en tubes scellés, il se transforme parfois en une substance solide, amorphe, d'un aspect porcelanique, insoluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther; à chaud, ce corps se carbonise et dégage de l'acide bromhydrique (Hofmann).

2° *Éthylène bibromé.*

$$C^4H^2Br^2.$$

Il prend naissance lorsque l'on traite le bromure d'éthylène bromé par le sodium, par l'hydrate de potasse solide ou par une solution alcoolique (Sawitsch) :

$$C^4H^3Br^3 - HBr = C^4H^2Br^2.$$

On fait tomber goutte à goutte le bromure d'éthylène bromé dans une solution alcoolique bouillante de potasse caustique; on purifie les vapeurs qui se dégagent comme celles du corps précédent.

Afin d'obtenir un rendement satisfaisant, Fontaine conseille le *modus faciendi* suivant : On verse peu à peu dans le bibromure d'éthylène bromé et refroidi une

solution alcoolique de potasse caustique, en ayant soin d'éviter toute élévation de température : il se dépose immédiatement du bromure de potassium, dès que le liquide a pris une réaction franchement alcaline et persistante; on ajoute de l'eau et on sépare l'éthylène bibromé par décantation.

Dans ces conditions, le rendement est presque théorique.

L'éthylène bibromé est un liquide incolore, d'une densité de 3,033 à la température de 14°,5; il passe à la distillation vers 75°. Il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone.

Il n'est pas attaqué par les acides minéraux. Chauffé avec une dissolution alcoolique de potasse, il dégage de l'acétylène bromé, spontanément inflammable.

Il est d'ailleurs identique avec le protobromure d'acétylène. A l'air, il se transforme en une substance blanche, qui paraît être un isomère (Sawitsch).

3° *Éthylène tribromé.*

C^4HBr^3.

On l'obtient en traitant le bromure d'éthylène bibromé par la potasse alcoolique; on précipite par l'eau le produit de la réaction (Lennox).

C'est un liquide d'une consistance huileuse, bouillant vers 130°, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Ses solutions, même évaporées avec précaution, donnent lieu à une modification isomérique, qui se produit aussi spontanément; ce polymère peut être obtenu à l'état cristallisé dans l'alcool ou dans l'éther.

4° *Éthylène tétrabromé.*

C^4Br^4.

Il se prépare au moyen de la potasse alcoolique et du bromure d'éthylène tribromé (Lennox).

Il se forme aussi par l'action du brome sur l'alcool ou sur l'éther (Lœwig) :

$$C^4H^6O^2 + 4Br^2 = C^4Br^4 + 4HBr + H^2O^2.$$

En effet, lorsque l'on ajoute peu à peu du brome à de l'alcool, le mélange s'échauffe; après refroidissement, on décolore par la potasse alcoolique et on ajoute de l'eau; en faisant évaporer l'alcool, on obtient une huile jaunâtre, puis du bromure de carbone que l'on purifie par cristallisation dans l'alcool.

D'après M. Berthelot, le même corps prend naissance lorsque l'on dirige dans du brome le gaz hydrogéné qui se dégage de la fonte de fer attaquée par l'acide sulfurique étendu.

C'est un corps solide, cristallisé, gras au toucher, plus dense que l'eau, dans laquelle il est fort peu soluble; par contre, il est très soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il fond à 50° environ et se volatilise vers 100° en répandant une odeur éthérée; sa saveur est sucrée.

Il brûle difficilement à l'air en répandant des vapeurs d'acide bromhydrique.

Liquéfié, il est attaqué par le chlore, qui chasse le brome, avec production de chlorure de brome.

Il n'est pas attaqué par les acides minéraux; sa vapeur est décomposée par les métaux chauffés au rouge; il se forme un bromure métallique et il se dépose du carbone, sans production de gaz particulier.

CHLOROBROMURE D'ÉTHYLÈNE.

$$C^4Cl^2Br^2.$$

Lorsque l'on fait réagir le chlore sur le perbromure d'acétylène, on obtient un corps cristallisé, le chlorure d'éthylène chlorobromé,

$$C^4Cl^2Br^2Cl^2,$$

corps isomérique avec le bromure de chloréthose ou bromure d'éthylène perchloré de Malaguti,

$$C^4Cl^4Br^2.$$

En effet, tandis que ce dernier, chauffé en vase clos vers 185°, abandonne le brome, le premier, dans les mêmes circonstances, dégage du chlore et se transforme en un corps nouveau, l'*éthylène chlorobromé* (Bourgoin) :

$$C^4Cl^2Br^2Cl^2 - Cl^2 = C^4Cl^2Br^2.$$

Pour obtenir l'éthylène chlorobromé à l'état de pureté, on chauffe vers 150°, avec le double de son poids d'aniline commerciale, le chlorure d'éthylène chlorobromé; on lave le produit distillé avec de l'acide sulfurique étendu pour le débarrasser de la petite quantité d'aniline qui a été entraînée; on distille de nouveau, en rejetant ce qui passe au-dessous de 130°, puis on soumet le produit à l'action d'un mélange réfrigérant de glace et de sel marin, ce qui fournit une masse cristalline que l'on égoutte avec soin.

Le corps ainsi préparé est l'éthylène chlorobromé, $C^4Cl^2Br^2$, qui prend naissance d'après l'équation suivante :

$$3C^4Cl^4Br^2 + (C^{12}H^7Az + 2C^{14}H^9Az) = 6HCl + C^{40}H^{19}Az + 3C^4Cl^2Br^2.$$

C'est un liquide limpide, incolore, très réfringent, qui se prend en cristaux vers 16° au-dessous de zéro. Sa saveur est sucrée, puis piquante, désagréable; il possède une odeur éthérée qui rappelle celle du chloroforme. Par ses propriétés physiques, comme par sa composition, il établit le passage entre l'éthylène perchloré, qui reste liquide à basse température, et l'éthylène perbromé, qui est solide à la température ordinaire.

Il s'unit directement au chlore, de manière à reproduire son générateur :

$$C^4Cl^2Br^2 + Cl^2 = C^4Cl^2Br^2(Cl^2).$$

Avec le brome, la combinaison s'effectue rapidement sous l'influence des rayons solaires, ce qui fournit un corps cristallisé, le bromure d'éthylène chlorobromé,

$$C^4Cl^2Br^2(Br^2).$$

L'éthylène chlorobromé ne paraît pas susceptible de s'unir à l'iode ; sous ce rapport, il se comporte comme l'éthylène perchloré, qui ne semble pas capable de s'unir avec cet élément.

Les faits qui précèdent établissent l'isomérie du bromure de chloréthose avec le chlorure d'éthylène chlorobromé, le premier de ces corps étant représenté, d'après son mode de formation, par la formule

$$C^4Cl^4(Br^2)\,;$$

le second, par la formule

$$C^4Cl^2Br^2(Cl^2).$$

On peut, d'ailleurs, dans la théorie atomique, expliquer cette isomérie au moyen de formules rationnelles analogues. En effet, si l'on admet pour l'éthylène la formule suivante,

$$\begin{array}{c} H - C - H \\ | \\ H - C - H \end{array}$$

On aura, par exemple :

$$\underbrace{\begin{array}{c} Cl - C - Cl \\ | \\ Cl - C - Cl \end{array}}_{\text{Ethylène perchloré.}} \qquad \underbrace{\begin{array}{c} Cl - C - Br \\ | \\ Cl - C - Br \end{array}}_{\text{Ethylène chlorobromé,}}$$

D'après cela, le bromure d'éthylène perchloré et le chlorure d'éthylène chlorobromé seront représentés ainsi qu'il suit :

$$\underbrace{\begin{array}{c} Br \\ | \\ Cl - C - Cl \\ | \\ Cl - C - Cl \\ | \\ Br \end{array}}_{\text{Bromure d'éthylène perchloré.}} \qquad \underbrace{\begin{array}{c} Cl \\ | \\ Cl - C - Br \\ | \\ Cl - C - Br \\ | \\ Cl \end{array}}_{\text{Chlorure d'éthylène chlorobromé.}}$$

. ous l'influence de la chaleur, ou par l'action réductrice d'un mélange d'aniline et de toluidine, le bromure d'éthylène perchloré abandonne son brome, tandis que le chlorure d'éthylène chlorobromé, dans les mêmes conditions, perd le chlore fixé aux deux extrémités de la chaîne moléculaire; mais cette représentation graphique ne nous apprend rien de plus que les formules rationnelles qui reposent sur le mode de formation de ces composés.

Dentzel a décrit un certain nombre de dérivés chlorobromés de l'éthylène, obtenus en traitant les dérivés chlorobromés de l éthane par la potasse alcoolique[1], savoir :

1° Le *chlorodibrométhylène*,

$$C^4HClBr^2,$$

liquide incolore, distillant à 141-142°; densité, 2.275 à 16°; il reste liquide à — 20°;

2° Le *dichlorobrométhylène*,

C^4HCl^2Br,

qui bout à 114-116°, et qui ne se solidifie pas à — 20°; densité, 1.906 à 16°;

3° Le *dichlorodibrométhylène*,

$C^4Cl^2Br^2$,

qui se solidifie vers — 20° et qui bout vers 194°.

Ce dernier corps paraît identique avec le corps que j'ai découvert, l'éthylène chlorobromé.

DÉRIVÉS IODÉS.

I. *Iodure d'éthylène.*

$C^4H^4I^2$.

Syn. : *Hydrocarbure d'iode.*

L'iodure d'éthylène a été découvert en 1821 par Faraday. Il a été surtout étudié par Regnault, Dumas, Darcet, E. Kopp, Maumené, Berthelot.

Faraday l'a obtenu en exposant au soleil des flacons contenant de l'iode pulvérisé et remplis d'éthylène.

L'absorption se fait peu à peu et l'iode est remplacé par une combinaison cristalline; la réaction terminée, on enlève l'excès d'iode avec une dissolution alcaline faible, on lave ensuite à l'eau le résidu et on le fait cristalliser dans l'alcool bouillant.

A l'ombre, la combinaison s'effectue également, mais avec une extrême lenteur, à moins qu'on ne la favorise par une élévation de température.

Voici, d'après Regnault, le meilleur procédé qu'il convient de suivre pour obtenir ce composé :

On fait arriver l'éthylène au fond d'un flacon à long col, contenant de l'iode et maintenu entre 50° et 60°. La température s'élève, l'iode entre en fusion, prend une teinte brune; il se dépose dans le col des cristaux aiguillés, jaunâtres, qui finissent par devenir tout à fait blancs par l'action prolongée du gaz. On les lave avec une solution étendue d'ammoniaque ou de potasse et on les dessèche sous le récipient de la machine pneumatique.

Par la dessiccation, l'iodure d'éthylène prend une teinte jaunâtre. Pour l'avoir incolore, Regnault conseille de le triturer avec une petite quantité de mercure et de l'exposer dans un courant d'air sec, à une température comprise entre 45 et 50°.

L'opération est lente et il faut plusieurs jours pour obtenir une quantité notable de cristaux blancs et nacrés.

E. Kopp a proposé de décomposer l'iodure d'éthyle par la chaleur. Maxwell Simpson a vu que l'iodure d'éthylène prend naissance par l'action de l'acide iodhydrique sur le glycol.

C'est un corps qui se présente sous forme d'aiguilles soyeuses, d'une odeur éthérée, vive et pénétrante. Il est très volatil et ses vapeurs sont très actives, car elles déterminent le larmoiement et de violents maux de tête. On peut le sublimer

sans qu'il éprouve d'altération notable, dans une atmosphère d'hydrogène ou mieux d'éthylène.

Toutefois, il est peu stable, car il se décompose graduellement, spontanément même dans le vide; la lumière hâte singulièrement cette décomposition.

Il fond vers 75°; chauffé longtemps au bain-marie, il brunit graduellement et finit par se décomposer complètement.

Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, surtout à chaud; l'éther le dissout avec facilité et l'abandonne à l'évaporation spontanée en cristaux légèrement jaunâtres.

Porté dans la flamme d'une lampe à alcool, il brûle en dégageant de l'iode et de l'acide iodhydrique.

Exposé dans un courant de chlore, il se décompose avec formation de chlorure d'iode et de liqueur des Hollandais. Le brome produit une réaction analogue : il y a dégagement de chaleur, production de bromure d'iode et de bromure d'éthylène.

Il est attaqué par le potassium, même à la température ordinaire.

Avec le mercure, il se forme de l'iodure mercurique.

La potasse caustique n'a d'action qu'autant qu'elle est en solution alcoolique, et les produits de la réaction sont encore plus complexes qu'avec le chlore ou le brome : il se produit de l'éthylène, de l'éthylène iodé, de l'acétylène, de l'iode libre et de l'acide iodhydrique.

Chauffé avec de l'eau, vers 275°, dans un tube scellé où le vide a été fait avant de sceller à la lampe, il se dégage un gaz qui renferme de l'acide carbonique et de l'hydrure d'éthylène dans les proportions suivantes :

Acide carbonique	18
Hydrure d'éthylène	82

Il est évident, d'après cela, que l'eau a été décomposée ; l'oxygène se portant sur le carbone a formé de l'acide carbonique, tandis que l'hydrogène, à l'état naissant, déplace l'iode conformément à l'équation suivante :

$$C^4H^4I^2 + H^2 = C^4H^6 + I^2.$$

D'après M. Berthelot, la réaction totale est exprimée par la formule suivante :

$$7C^4H^4I^2 + 4H^2O^2 = 6C^4H^6 + 2C^2O^4 + 7\,I^2.$$

L'acide sulfurique détruit complètement l'iodure d'éthylène au-dessus de 150°; l'acide nitrique se sépare à froid de l'iode.

Traité par les sels d'argent, l'iodure d'éthylène reproduit les éthers correspondants du glycol. Par exemple, avec l'acétate d'argent, on obtient le glycol diacétique :

$$C^4H^4I^2 + 2C^4H^3AgO^4 = AgI + C^4H^2\,(C^4H^4O^4)^2.$$

Avec le cyanure de mercure, il se forme de l'iodure de mercure, de l'iodure de cyanogène et il se dégage des gaz combustibles (E. Kopp). Toutefois, ces deux corps en solution alcoolique se combinent intégralement avec production d'aiguilles blanches qui se résolvent à 100° en iodure mercurique, iodure de cyanogène et gaz oléfiant :

$$C^4H^4I^2 + 2(C^2AzHg) = C^4H^4I^2(C^2AzHg)^2,$$

Chloroiodure d'éthylène.

$$C^4H^4ICl$$

Dans l'espoir d'obtenir du triiodure d'aldéhydène,

$$C^4H^3I^3,$$

Maxwell Simpson a soumis l'iodure d'éthylène à l'action du chlorure d'iode :

$$C^4H^4I^2 + ClI = C^4H^3I^3 + HCl.$$

Mais la réaction ne s'accomplit pas suivant cette équation : il se forme du chloroiodure d'éthylène conformément à l'équation suivante :

$$C^4H^4I^2 + ClI = I^2 + C^4H^4ICl.$$

Pour réaliser cette expérience, on agite vivement une solution aqueuse de chlorure d'iode, contenant une trace d'iode libre, avec de l'iodure d'éthylène ; ce dernier devient noir et s'imprègne d'un liquide oléagineux qu'on lave d'abord avec une solution de potasse caustique, puis que l'on distille, de manière à recueillir ce qui passe entre 146 et 152°.

Ce liquide, qui donne à l'analyse des résultats concordant avec la formule C^4H^4ICl, ne prend naissance ni avec la liqueur des Hollandais, ni avec l'iodure d'éthylène et l'eau de chlore, mais il se forme par l'action directe du gaz oléfiant sur le chlorure d'iode en solution aqueuse et concentrée.

C'est une liqueur incolore, d'une saveur légèrement sucrée; sa densité est égale à 2,151. Il bout vers 147°; il est très peu soluble dans l'eau.

Chauffé avec une solution alcoolique de potasse, il donne de l'iodure de potassium et il se dégage un gaz brûlant avec une flamme verte et qui n'est autre chose que de l'éthylène chloré :

$$C^4H^4ClI + KHO^2 = KI + H^2O^2 = C^4H^3Cl.$$

Il se comporte donc comme un iodhydrate d'éthylène chloré :

$$C^4H^4ClI = C^4H^3Cl.HI.$$

On obtient un isomère, le *chloroiodure d'éthylidène*, en agitant une solution étendue et refroidie de chlorure d'iode avec de l'iodure d'éthylidène. On sépare l'excès de réactif, on lave avec une dissolution alcaline étendue et l'on distille, de manière à recueillir ce qui passe entre 117 et 119°.

Une méthode plus avantageuse consiste à dissoudre de l'iodure d'aluminium, soit une molécule, dans trois fois son poids de sulfure de carbone, puis d'ajouter goutte à goutte, en dehors du contact de l'air, six molécules de chlorure d'aldéhydène dissous dans son volume de sulfure de carbone. On opère dans un mélange réfrigérant et l'on agite constamment pour éviter toute élévation de température. On filtre sur de l'amiante, on évapore le liquide filtré au bain-marie, on lave le résidu avec de la potasse faible et l'on distille à deux ou trois reprises, de manière à ne recueillir que ce qui passe vers 118°.

Ce corps est incolore; il possède une saveur sucrée. Sa densité est égale à 2,054 à 19°. Il bout à 20° au-dessous de son isomère, le chloroiodure d'éthylène.

Bromoiodure d'éthylène.

C^4H^4IBr.

D'après M. Reboul, deux corps correspondent à cette formule : l'*iodhydrate d'éthylène bromé*,

C^4H^3Br,HI,

et l'iodobromure d'éthylène,

C^4H^4BrI.

Le premier s'obtient en traitant l'éthylène bromé par une solution concentrée d'acide iodhydrique. On abandonne le mélange à lui-même pendant 7 à 8 jours ; après ce laps de temps, le liquide s'est déposé en deux couches; on rejette la couche supérieure, qui renferme l'excès d'acide iodhydrique, la couche inférieure constituant l'iodhydrate cherché.

C'est un liquide incolore qui bout à 141-142°, sous la pression de 0,755 ; sa densité est égale 2,5.

Traité par la potasse alcoolique, il régénère l'éthylène bromé :

$$C^4H^3Br.HI + KHO^2 = KI + H^2O^2 + C^4H^3Br.$$

Ce composé a été obtenu par Max. Simpson au moyen de l'iodure d'éthylène et d'une solution faible de bromure d'iode. Il bout à 20° au-dessous de son isomère, dont il se distingue encore en ce qu'il ne cristallise pas à — 20°.

Lorsque la réaction de l'acide iodhydrique sur l'éthylène bromé s'opère en vase clos, vers 100°, il se sépare un peu d'iode et le produit distillé est constitué par un mélange de deux corps différents : l'un, qui n'est autre chose que le corps précédent, bout vers 142°; l'autre, qui ne passe que vers 160°, et dont la densité est égale à 2,7, est l'iodobromure d'éthylène.

Ces deux corps ont été obtenus par Max. Simpson en dirigeant un courant d'éthylène dans une dissolution aqueuse et concentrée de bromure d'iode.

L'iodobromure d'éthylène se présente à l'état de pureté sous forme de belles aiguilles blanches, fusibles à 28°, bouillant à 160°. La lumière l'altère en mettant de l'iode en liberté.

D'après Lagermarck, il existait un troisième bromoiodure d'éthylène, fusible à 25°,5 et bouillant à 150°. Mais M. Friedel, qui a répété les expériences de l'auteur allemand, a vu que ce prétendu isomère est identique avec le composé précédent, car il est fusible à 28°, bout à 165° et non à 150°, comme l'indique Lagermarck. A la vérité, le bromoiodure de M. Reboul n'a été obtenu qu'à l'état liquide, ce qui s'explique, puisque la réaction qui le fournit le donne mélangé à de l'iodhydrate d'éthylène bromé. Enfin, M. Friedel a cherché en vain à reproduire l'iodacétine signalée par Lagermarck en prenant pour point de départ le corps qu'il avait cru devoir considérer comme nouveau.

De ce qui précède, on doit conclure que deux composés isomériques seulement répondent à la formule C^4H^4BrI.

II. *Éthylène iodé.*

C^4H^3I.

Syn. : *Iodure d'aldéhydène de Regnault.*

Lorsqu'on verse sur l'iodure d'éthylène une solution concentrée de potasse caustique, il se manifeste une vive réaction et il se dégage des vapeurs à odeur alliacée ; peu à peu l'action se ralentit, et, pour la compléter, il faut élever la température jusqu'à 50 à 60°.

Pour purifier le gaz, on le fait d'abord barboter dans une petite quantité d'eau, puis on lui fait traverser un long tube contenant du chlorure de calcium ; on le reçoit ensuite dans un récipient fortement refroidi où il se condense partiellement, le gaz non condensé étant constitué par de l'éthylène.

L'éthylène iodé est un liquide incolore, d'une odeur alliacée très prononcée, d'une densité égale à 1,98.

Il est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il est difficile à obtenir à l'état de pureté, car Regnault a trouvé pour sa densité de vapeur 4,78 seulement, alors que la théorie indique 5,29.

Les acides minéraux ne l'attaquent pas à froid ; l'acide nitrique fumant en sépare de l'iode.

Il est isomérique avec l'iodhydrate d'acétylène de M. Berthelot.

Il est vraisemblable que l'on pourrait pousser plus loin la substitution de l'iode à l'hydrogène dans le gaz oléfiant, mais ces composés ne sont pas encore connus avec certitude. Néanmoins, il est probable que l'iodure d'acétylène de M. Berthelot n'est autre chose que de l'éthylène iodé.

Cyanure d'éthylène.

$C^4H^4(C^2Az)^2 = C^8H^4Az^2$.

Syn. : *Nitryle succinique.*

Ce corps a été découvert en 1860 par Maxwell Simpson.

On le prépare en mélangeant des dissolutions alcooliques étendues de deux molécules de cyanure de potassium et d'une molécule de bromure d'éthylène ; on chauffe le mélange en tubes scellés au bain-marie pendant 16 heures. En distillant le soluté alcoolique, il reste comme résidu un liquide demi-fluide, noirâtre, que l'on filtre à chaud.

La partie filtrée, fortement refroidie, se prend en une masse presque blanche que l'on comprime dans du papier joseph ; on la lave avec un peu d'éther et on la fait cristalliser dans ce véhicule.

Le cyanure d'éthylène se présente sous la forme d'un produit cristallisé, fondant à 57° sous forme d'une huile fluide, incapable d'être distillée ; sa densité à 45° est égale à 1.023.

Il est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool, peu soluble dans l'éther ; neutre aux réactifs colorés ; d'une saveur âcre, désagréable. Ses solutions ne sont pas troublées par le nitrate d'argent.

Le potassium l'attaque avec formation de cyanure de potassium,

Sous l'influence de l'hydrogène naissant, il se transforme en butylène-diamine[1],

$$C^4H^4C^4Az^2 + 4H^2 = C^8H^8H^4Az^2 = C^8H^{12}Az^2,$$

réaction analogue à celle qui a été appliquée par Mendius aux cyanures des radicaux d'alcools monoatomiques, lesquels fixent directement quatre équivalents d'hydrogène.

Broyé avec du nitrate d'argent, en présence de l'éther, il se produit un corps détonant, cristallisable, soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther, représenté par la formule

$$(C^4H^4C^4Az^2 + 4AzAgO^6).$$

Mais la propriété la plus importante du cyanure d'éthylène, c'est de se transformer en succinate de potassium sous l'influence de la potasse alcoolique, à une température de 100° :

$$C^8H^4Az^2 + 2KHO^2 + 2H^2O^2 = 2AzH^3 + C^8H^4K^2O^8.$$

L'acide nitrique et l'acide chlorhydrique déterminent la même métamorphose.

Le cyanure d'éthylène est donc le nitryle de l'acide succinique :

$$C^8H^4(AzH^4)^2O^8 - 4H^2O^2 = C^8H^4Az^2.$$

Sulfures d'éthylène.

Le soufre s'unit à l'éthylène en plusieurs proportions, mais ces dérivés sont encore assez mal connus. Les deux plus importants sont le sulfure et le bisulfure d'éthylène, corps qui ont été étudiés par Lowig et Weidmann, Gmelin, Crafts.

1° *Sulfure d'éthylène.* $C^4H^4S^2$.

Lorsque l'on abandonne à l'air une solution alcoolique de chlorure d'éthylène et de monosulfure de potassium, il se dépose un précipité blanc, qui est du sulfure d'éthylène impur. Lowig et Weidmann expliquent sa formation en admettant qu'il se produit d'abord un composé particulier,

$$C^4H^4S^22KS,$$

lequel se détruit lentement par l'action de l'air.

A l'abri de l'air, la solution alcoolique se colore peu à peu en rouge clair, sans se troubler, même après plusieurs semaines ; en enlevant alors l'alcool par distillation, il reste un produit brun, déliquescent, très fétide, qui dégage par les acides de l'hydrogène sulfuré, en laissant déposer un corps jaunâtre.

Pour avoir une réaction plus régulière, Crafts substitue le bromure d'éthylène à la liqueur des Hollandais, la réaction s'effectuant alors beaucoup plus aisément. En effet, une solution alcoolique de bromure d'éthylène, ajoutée à une solution aloolique de monosulfure, dégage beaucoup de chaleur et le tout se prend en masse lorsque les liqueurs sont concentrées ; on lave cette masse à l'eau et on la dessèche

1. *Journal of the Chemical Society*, p. 362, 1864, et *Soc. chimique*, t. VI, p. 478.

sur de l'acide sulfurique. C'est un mélange de monosulfure et de bisulfure; le premier corps se dissout notablement dans l'éther bouillant et on l'obtient à l'état cristallisé par l'évaporation.

C'est une substance cristallisée, incolore, légèrement volatile à la température ordinaire, fusible à 112°, distillant sans décomposition vers 200°. Elle est peu soluble dans l'alcool et dans l'éther, plus soluble dans le sulfure de carbone, dont elle se sépare, à l'évaporation spontanée, sous forme de prismes clinorhombiques.

Le chlore décompose le sulfure d'éthylène avec production d'acide chlorhydrique, tandis que le brome s'y combine intégralement pour former un sulfobromure, $C^4H^4S^2Br^2$.

Il est oxydé par l'acide nitrique fumant avec formation de deux dérivés oxygénés, l'oxysulfure et le dioxysulfure d'éthylène (Crafts) :

$$C^4H^4S^2O^2, \quad C^4H^4S^2O^4.$$

Enfin, il est isomérique avec le sulfure d'éthylène de Carius qui a été préparé par l'action de l'acide sulfhydrique sur l'aldéhyde.

2° *Bisulfure d'éthylène*, $C^4H^4S^4$.

Corps obtenu par Lowig et Weidmann, sous forme d'une poudre d'un blanc jaunâtre, par l'action prolongée de bisulfure de potassium sur le chlorure d'éthylène. Il fond au-dessus de 100° et se décompose à la distillation; il est peu soluble dans l'alcool. Il n'est pas attaqué à chaud par la potasse, même en solution concentrée.

En traitant la liqueur des Hollandais par du persulfure de potassium en solution alcoolique, Lowig et Weidmann ont obtenu un produit encore plus sulfuré, $C^4H^4S^{10}$?, qui présente des propriétés analogues au précédent.

Aux dérivés oxygénés de l'éthylène répondent terme pour terme des dérivés sulfurés doués de fonctions analogues, comme le mercaptan éthylique, le mercaptan glycolique, les éthers sulfhydriques, etc.; mais ces dérivés sulfurés seront décrits dans d'autres parties de cette Encyclopédie.

HYDRURE D'ÉTHYLÈNE.

C^4H^6.

Syn. : *Diméthyle*. — *Hydrure d'éthyle*. — *Trihydrure de carbone*. — *Éthane*. — *Méthylformène*. — *Acétène*.

HISTORIQUE.

L'*hydrure d'éthylène* a été découvert par Frankland et Kolbe, qui ont établi sa relation avec le formène. M. Berthelot l'a obtenu synthétiquement en chauffant

ensemble l'éthylène et l'hydrogène libres, ou encore en réduisant par l'acide iodhydrique tous les composés éthyléniques, comme la liqueur des Hollandais, l'aldéhyde, l'acide acétique, l'éthylammine, et même le cyanogène. Ses produits de substitution ont surtout été étudiés par Regnault, Schlorlemmer, V. Meyer.

PRÉPARATION

L'hydrure d'éthylène a été préparé synthétiquement avec son homologue inférieur, le formène : il suffit de faire passer ce dernier dans un tube chauffé au rouge, la moitié de l'hydrogène du formène étant remplacée par un égal volume du carbure lui-même :

$$C^2H^2(H^2) + C^2H^4 - H^2 = C^2H^2(C^2H^4) = C^4H^6.$$

On arrive au même but, et plus aisément, en attaquant par le zinc le dérivé monoiodé du formène :

$$2C^2H^3I + Zn^2 - 2ZnI = \left.\begin{matrix}C^2H^3\\C^2H^3\end{matrix}\right\} = C^4H^6;$$

modes de génération qui ont fait donner à l'hydrocarbure les noms de *méthylformène*, *méthylure de méthyle*, *diméthyle*.

L'hydrure d'éthylène a été préparé par Frankland en chauffant en tubes scellés, vers 175°, un mélange d'éther iodhydrique, d'eau et de grenaille de zinc :

$$2C^4H^5I + 2Zn + H^2O^2 = 2(ZnO,ZnI) + 2C^4H^6.$$

On l'obtient encore plus simplement par l'action de l'eau sur le zinc-éthyle :

$$C^4H^5Zn + H^2O^2 = ZnOHO + C^4H^6.$$

Schorlemmer a proposé de décomposer le mercure-éthyle par l'acide sulfurique. Il se forme du sulfate mercurique et de l'hydrure d'éthylène :

$$\left.\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\end{matrix}\right\} Hg^2 + S^2H^2O^8 = S^2Hg^2O^8 + 2C^4H^6.$$

L'éther cyanhydrique, décomposé par le potassium, donne également de l'hydrure d'éthylène.

Pour obtenir pratiquement ce gaz, on électrolyse des acétates alcalins en solution concentrée (Kolbe).

L'opération est facile, car il suffit d'avoir à sa disposition 7 à 8 éléments de Bunsen et un vase électrolytique séparé en deux compartiments concentriques communiquant par leur partie inférieure (Fig. 54).

En opérant avec une dissolution neutre et concentrée d'acétate de potassium, l'acide acétique se reproduit au pôle positif. On a en effet :

1° Réaction fondamentale du courant,

$$C^4H^3KO^4 = \underbrace{(C^4H^3O^3 + O)}_{\text{Pôle positif.}} + \underbrace{K}_{\text{Pôle négatif.}};$$

2° Au pôle positif,

$$2(C^4H^3O^3 + O) + H^2O^2 = O^2 + 2C^4H^4O^4.$$

Avec une solution concentrée, faite à équivalents égaux d'acétate et d'alcali, il ne se dégage encore que de l'oxygène au pôle positif, et le résultat reste le même quand on augmente la proportion d'alcali.

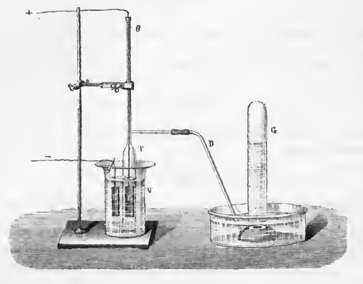


Fig. 34.

Mais avec une solution faite avec 2 équivalents d'acétate et 1 équivalent d'alcali, les résultats sont bien différents, car l'hydrure d'éthylène apparaît au pôle positif, accompagné d'une petite quantité d'oxyde de carbone, et même d'oxygène (l'acide carbonique étant retenu d'abord par l'excès d'alcali), comme l'indique le tableau suivant (Bourgoin) :

GAZ.	12h	18h	24h	32h	48h	56h	60h	64h	72h	80h	96h
Oxygène	15,5	6	2,7	»	»	»	»	1,1	4,7	5	8,2
Oxyde de carbone	5,3	5,1	4,8	4,3	3,7	2,4	3,8	3,7	3,6	3,4	5
Acide carbonique	»	»	»	»	»	»	2,1	3,2	12,8	17,3	17,6
Hydrure d'éthylène	79,2	88,9	92,5	95,5	96,3	97,6	94,1	92	78,9	74,3	71,2

Ces analyses démontrent que :

1° La combustion normale de l'acide organique par l'oxygène a lieu dans une solution modérément alcaline, conformément à l'équation suivante :

$$2(C^4H^3O^3 + O) = 2C^2O^4 + C^4H^6,$$

2° La quantité d'oxyde de carbone reste sensiblement la même pendant toute la durée de l'expérience :

$$2(C^4H^3O^3 + O) + 6(O^2) = 3C^2O^4 + C^2O^2 + 3H^2O^2.$$

Quant à l'oxygène qui se dégage ou qui produit la combustion des éléments d'une partie de l'acide anhydre, il tire non seulement son origine du sel organique, mais encore de la décomposition de l'alcali qui s'électrolyse pour son propre compte, l'eau pure ne jouant d'autre rôle que celui de dissolvant (Bourgoin).

On sait que Brodie a préparé le peroxyde d'acétyle en faisant réagir le peroxyde de barynm sur l'acide acétique anhydre bien refroidi ; à chaud, et en présence d'un excès de peroxyde, il se dégage avec régularité un mélange formé de 2 volumes d'acide carbonique et de 1 volume d'hydrure d'éthylène (Schutzenberger) :

$$2\left[\begin{matrix}C^4H^3O^2\\C^4H^3O^2\end{matrix}\right\}O^2\Big] + 2BaO^4 = 2C^2O^4 + C^4H^6 + 2C^4H^3BaO^4.$$

L'hydrure d'éthylène prend souvent naissance dans la décomposition des substances organiques très hydrogénées sous l'influence de la chaleur. Il fait encore partie des gaz qui accompagnent l'extraction de certaines huiles de pétrole naturelles.

L'hydrure d'éthylène est un gaz incolore, doué d'une odeur éthérée; sa densité est égale à 1,075. Il est insoluble dans l'eau; l'alcool en dissout 1 vol. 1/2; il n'est absorbé ni par le brome, ni par l'acide sulfurique fumant, ni par l'acide azotique fumant.

Il brûle avec une belle flamme blanche; celui qui provient de l'électrolyse des acétates brûle avec une flamme bleuâtre, à moins qu'on ne l'ait privé de la petite quantité d'oxyde de carbone qu'il contient; en brûlant, il dégage 388,8 calories. Il est formé, depuis ses éléments, avec un dégagement de 6,5 calories; depuis l'éthylène et l'hydrogène, avec un dégagement de 22 calories.

Mêlé avec l'oxygène, il exige pour sa combustion 3 vol. 1/2 de gaz; il produit alors 2 volumes d'acide carbonique et 3 volumes de vapeurs d'eau :

$$\underbrace{C^4H^6}_{4\text{ vol.}} + \underbrace{7O^2}_{14\text{ vol.}} = \underbrace{2C^2O^4}_{8\text{ vol.}} + \underbrace{3H^2O^2}_{12\text{ vol.}}$$

Lorsqu'on l'expose à la lumière diffuse avec son volume de chlore, à une température voisine de zéro, la coloration jaune du mélange disparaît rapidement et on recueille un liquide incolore, mobile, très volatil, qui se réduit partiellement en vapeurs à la température ordinaire; on reçoit ces vapeurs sous de l'eau chargée de chlorure de sodium et de soude caustique, afin d'absorber l'acide chlorhydrique, et on condense le gaz restant dans un petit ballon entouré d'un mélange réfrigérant.

Le liquide qui passe au voisinage de 11° est de l'hydrure d'éthylène monochloré, qui s'est formé d'après l'équation suivante :

$$C^4H^6 + Cl^2 = HCl + C^4H^5Cl.$$

Celui qui passe au-dessus de 50° est formé d'hydrure d'éthylène bichloré (Schorlemmer) :

$$C^4H^6 + 2Cl^2 = 2HCl + C^4H^4Cl^2.$$

A la manière du formène, l'hydrure d'éthylène donne naissance à une série de dérivés chlorés dans lesquels l'hydrogène est remplacé par du chlore, équivalent par équivalent, les deux plus importants étant le premier terme et le dernier terme.

DÉRIVÉS CHLORÉS.

Hydrure d'éthylène monochloré.

$C^4H^5Cl.$

Syn. : *Acétène monochloré.* — *Éther chlorhydrique.* — *Chlorure d'éthyle.* — *Éthane monochloré.*

Ce corps est très anciennement connu, car sa préparation était effectuée par les alchimistes dès le seizième siècle.

On vient de voir qu'on peut l'obtenir directement par l'action du chlore sur l'hydrure d'éthylène. Il prend également naissance dans la combinaison directe de l'éthylène avec l'acide chlorhydrique (Berthelot) :

$$C^4H^4 + HCl = C^4H^4(HCl) = C^4H^5Cl.$$

On l'obtient facilement en faisant réagir l'acide chlorhydrique sur l'alcool :

$$C^4H^4(H^2O^2) + HCl = C^4H^4(HCl) + H^2O^2.$$

Pour faire cette préparation, on sature complètement avec du gaz chlorhydrique de l'alcool absolu maintenu à basse température au moyen de la glace, puis on distille avec ménagement. Le gaz qui se dégage est d'abord dirigé à travers un flacon laveur contenant de l'eau à 25 ou 30°, afin de retenir les vapeurs d'alcool et d'acide chlorhydrique ; on le reçoit ensuite dans un récipient refroidi au moyen d'un mélange réfrigérant. Pour enlever les dernières traces d'eau et l'alcool, on distille le liquide condensé avec de l'acide sulfurique concentré.

On peut aussi utiliser l'appareil qui sert à obtenir le formène monochloré liquide (voir Fig. 20). On introduit dans le ballon 2 p. de sel marin, 1 p. d'alcool et 1 p. d'acide sulfurique. En chauffant doucement ce mélange, l'hydrure d'éthylène monochloré se dégage. On lui fait traverser un flacon contenant de l'eau tiède, puis deux éprouvettes à pied remplies de chlorure de calcium, et on le condense dans un vase entouré d'un mélange réfrigérant.

Il faut le conserver dans des matras scellés à la lampe.

C'est un liquide neutre, extrêmement mobile, d'une odeur agréable, très pénétrante. Sa densité à zéro est égale à 0,921 ; sa densité de vapeur, à 2,235. Il est très volatil, car il bout à 12°,5. Il se dissout dans 50 parties d'eau glacée ; dans l'alcool, en toute proportion.

Il brûle avec une flamme verte en produisant d'abondantes vapeurs d'acide chlorhydrique. Sa formation, au moyen de l'éthylène et du gaz chlorhydrique, dégage 38,4 calories, et +21,4 calories seulement au moyen de l'alcool et de l'acide chlorhydrique (Berthelot).

Chauffé vers 400°, il se dédouble en éthylène et en acide chlorhydrique (Thénard) ;

au rouge, il donne par conséquent de l'acétylène et les produits de condensation qui en dérivent à cette haute température.

Sous l'influence de l'hydrogène naissant, avec l'acide iodhydrique, par exemple, il reproduit son générateur.

La potasse aqueuse ne l'attaque que lentement avec régénération d'alcool et d'acide chlorhydrique; au contact d'une dissolution alcoolique de potasse, la décomposition est immédiate, mais il se forme de l'éther, du chlorure de potassium et de l'eau, le dissolvant entrant en réaction pour son propre compte :

$$C^4H^4(HCl) + C^4H^6O^2 + KHO^2 = C^4H^4(C^4H^6O^2) + KCl + H^2O^2.$$

De tous les réactifs, c'est le chlore qui exerce l'action la plus remarquable.

A la lumière diffuse, le chlore n'exerce pas d'action sensible sur l'hydrure d'éthylène monochloré; mais, au soleil, la réaction s'effectue avec un vif dégagement de chaleur : le chlore disparaît, il se forme de l'acide chlorhydrique et il se condense une liqueur éthérée. Pour préparer commodément cette dernière en

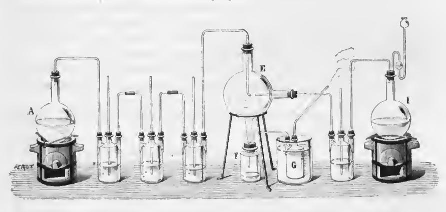


Fig. 35.

grande quantité, on verse dans un ballon A (fig. 35) de l'alcool absolu saturé d'acide chlorhydrique, ou plus simplement, un mélange à volumes égaux d'alcool et d'acide chlorhydrique concentré; on fait barboter le gaz dans trois flacons laveurs, contenant respectivement de l'eau pure, de l'acide sulfurique concentré et encore de l'eau pure.

D'autre part, on dégage du chlore d'un ballon I au moyen du peroxyde de manganèse et de l'acide chlorhydrique. Les deux gaz se rencontrent au centre d'un grand ballon E, à trois tubulures; la tubulure inférieure communique avec deux petits flacons, le premier, F, servant à retenir les produits les moins volatils, tandis que le second, G, est entouré d'un mélange réfrigérant.

Au début de l'opération, l'appareil est exposé au soleil; on peut ensuite le porter à l'ombre, car, une fois la réaction commencée, elle continue à s'effectuer à la lumière diffuse. Afin d'éviter la chloruration d'une notable quantité du produit qui prend d'abord naissance en vertu de l'équation suivante,

$$C^4H^5Cl + Cl^2 = C^4H^4Cl^2 + HCl,$$

il faut que l'éther chlorhydrique soit en excès par rapport au chlore ; d'ailleurs, les produits plus chlorés, qui se forment toujours en petite quantité, restent en grande partie dans le flacon F.

Le liquide condensé dans le flacon G est lavé avec de l'eau glacée, puis distillé au bain-marie sur de la chaux vive, pour lui enlever à la fois l'eau et l'acide chlorhydrique qu'il peut contenir ; on rejette également les premières portions qui passent à la distillation et on prend la précaution de ne pas pousser celle-ci jusqu'au bout.

Le liquide, ainsi obtenu, a pour formule

$$C^4H^4Cl^2.$$

C'est de l'*hydrure d'éthylène bichloré* ou *éther chlorhydrique monochloré*.

Il a non seulement la formule de la liqueur des Hollandais, mais il en possède à la fois l'odeur, la saveur et la densité ; seulement, il bout à 64°, tandis que la liqueur des Hollandais bout à 82°,5.

Ces deux liquides, d'ailleurs, diffèrent complètement par leurs propriétés chimiques : en effet, on peut distiller l'hydrure d'éthylène bichloré avec une dissolution alcoolique de potasse sans qu'il se manifeste de décomposition notable ; le potassium est sans action et conserve son brillant, tandis que ce métal attaque vivement la liqueur des Hollandais à la température ordinaire.

En faisant réagir le chlore sur l'hydrure d'éthylène bichloré, avec les précautions qui ont été indiquées pour chlorurer la liqueur des Hollandais, Regnault a obtenu les dérivés suivants :

1° L'*hydrure d'éthylène trichloré*, liquide qui bout à 75° et qui est isomérique avec le chlorure d'éthylène monochloré ;

2° L'*hydrure d'éthylène tétrachloré*, bouillant à 105°, isomérique avec le chlorure d'éthylène dichloré ;

3° L'*hydrure d'éthylène quintichloré*, bouillant à 146°, isomère avec le chlorure d'éthylène trichloré ;

4° L'*hydrure d'éthylène perchloré*, sesquichlorure de carbone, liqueur des Hollandais tétrachlorée, qui bout vers 188° et qui est commun aux deux séries.

Ces nouveaux dérivés chlorés de l'hydrure d'éthylène, ou si l'on veut de l'éther chlorhydrique, résistent à l'action de la potasse caustique, ce qui établit nettement leur isomérie avec les dérivés correspondants de la liqueur des Hollandais.

En résumé, par substitution, l'hydrure d'éthylène engendre des dérivés chlorés qui sont isomériques avec les dérivés chloro-substitués du chlorure d'éthylène, à l'exception toutefois du dernier terme :

	Formules	Points d'ébull.	Densités à zéro
Hydrure d'éthylène	C^4H^6	Gaz	»
— — chloré	C^4H^5Cl	12°,5	0,921
— — dichloré	$C^4H^4Cl^2$	65°	1,241
— — trichloré	$C^4H^3Cl^3$	75°	1,346
— — quadrichloré	$C^4H^2Cl^4$	102°	1,530
— — quintichloré	C^4HCl^5	154°	1,663
— — perchloré	C^4Cl^6	188°	2 (solide)

II. *Hydrure d'éthylène perchloré.*

C^4Cl^6.

Syn. : *Sesquichlorure de carbone. — Chlorure d'éthylène perchloré. — Trichlorure de carbone.*

Ce corps a été découvert par Faraday en 1821.

Il prend naissance dans un grand nombre de circonstances : par l'action prolongée du chlore sur l'éthylène et sur ses dérivés chlorés, sur l'hydrure d'éthylène et ses dérivés chloro-substitués. On l'obtient encore en soumettant à l'action de la chaleur rouge le formène perchloré et les éthers perchlorés, en attaquant par le chlore, au soleil, le sulfite d'éthyle.

Faraday l'a découvert en soumettant à l'action du chlore et de la radiation solaire la liqueur des Hollandais ; il se forme des cristaux que l'on exprime dans du papier buvard et que l'on purifie par sublimation, puis par cristallisation dans l'alcool bouillant.

Liebig a proposé de faire passer un courant de chlore dans la liqueur des Hollandais maintenue en ébullition, tant qu'il se dégage de l'acide chlorhydrique : par refroidissement, surtout dans un mélange réfrigérant, il se fait une abondante cristallisation de sesquichlorure de carbone.

Laurent préfère prendre pour point de départ l'éther chlorhydrique. On introduit ce liquide dans un flacon rempli de chlore, et on abandonne ce mélange à lui-même pendant vingt-quatre heures, avant de le soumettre à la radiation solaire.

Regnault fait simplement arriver un courant d'éther chlorhydrique purifié dans un grand flacon rempli de chlore, le tout étant exposé au soleil.

Bassett fait circuler lentement des vapeurs de formène perchloré dans un tube de verre chauffé au rouge et terminé par un récipient ; on recueille dans ce dernier un liquide jaune formé de sesquichlorure d'éthylène perchloré, d'un peu de benzine perchlorée et de tétrachlorure non altéré. On expose ce mélange au soleil dans des flacons remplis de chlore pour chlorurer l'éthylène perchloré ; puis on distille jusqu'à 160° : le résidu est du sesquichlorure que l'on purifie par cristallisation dans l'alcool bouillant.

Le sesquichlorure de carbone se présente sous forme de cristaux qui appartiennent au prisme droit rhomboïdal.

C'est un corps neutre, sans saveur marquée, d'une odeur aromatique et camphrée ; sa densité est double de celle de l'eau, et sa densité de vapeur est égale à 8,157. Son pouvoir réfringent est 1,5767.

Il se laisse facilement pulvériser ; il conduit mal l'électricité ; il est très volatil, fond à 160° et entre en ébullition vers 188°.

Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther, dans les huiles grasses et volatiles ; ses dissolutions ne sont pas troublées par le nitrate d'argent.

Il brûle difficilement ; il communique à la flamme d'une lampe à alcool une coloration rouge.

Fondu avec du soufre, du phosphore ou de l'iode, il perd du chlore et se transforme en éthylène perchloré. La même transformation a lieu lorsqu'on le fait passer

dans un tube rougi, soit seul, soit mélangé d'hydrogène. Il en est de même lorsqu'on le traite par une dissolution alcoolique de sulfhydrate d'ammoniaque (Regnault), ou par du zinc et de l'eau acidulée avec de l'acide sulfurique (Geuther), ou mieux encore lorsqu'on le distille avec de l'aniline commerciale (Bourgoin).

Au rouge, les métaux s'emparent du chlore et mettent le carbone à nu ; dans les mêmes conditions, les bases alcalino-terreuses, la baryte, la strontiane, la chaux, le décomposent avec ignition, d'où résultent du carbone, des chlorures et des carbonates.

Il n'est attaqué ni par l'ammoniaque, ni par les acides sulfurique et azotique. Il se dissout, il est vrai, dans l'acide azotique bouillant, mais il se sépare de cette dissolution par le refroidissement.

La potasse aqueuse ou alcoolique ne l'attaque pas sensiblement à l'ébullition ; en tubes scellés, la potasse aqueuse le transforme en oxalate et en chlorure de potassium (Geuther) :

$$C^4Cl^6 + 8KHO^2 = C^4K^2O^8 + 6KCl + 4H^2O^2.$$

Avec la potasse alcoolique, en vase clos et dès la température de 100°, il fournit les mêmes produits, ainsi que de l'éthylène et de l'hydrogène (Berthelot).

Enfin, chauffé avec de l'anhydride sulfurique, il donne un oxychlorure, $C^4Cl^4O^2$, bouillant vers 110° et qui n'est autre chose que de l'aldéhyde perchloré :

$$C^4Cl^6 + S^2O^6 = C^4Cl^4O^2 + S^2O^4Cl^2.$$

Cet oxychlorure se comporte comme un chlorure acide, car l'eau le décompose en acide chlorhydrique et en acide trichloracétique :

$$C^4Cl^4O^2 + H^2O^2 = HCl + C^4HCl^3O^4.$$

DÉRIVÉS BROMÉS.

Hydrure d'éthylène monobromé.

$$C^4H^5Br.$$

Syn. : *Éther bromhydrique. — Bromure d'éthyle. — Éthane monobromé.*

Ce corps a été découvert en 1829 par Sérullas.

Il a été successivement étudié par I. Pierre, Löwig, Berthelot, Personne, E. Caventou, Marchand.

Il prend naissance par l'action directe du brome, de l'acide bromhydrique et du bromure de phosphore sur l'alcool.

Il se forme également par l'action du brome sur l'éthylate de sodium. M. Berthelot l'a préparé synthétiquement en combinant l'éthylène avec l'acide bromhydrique :

$$C^4H^4 + HBr = C^4H^4(HBr) = C^4H^5Br.$$

PRÉPARATION.

Le meilleur mode de préparation est celui qui a été donné par Personne.

On introduit dans une cornue tubulée, entourée d'eau froide, 30 à 40 grammes de phosphore rouge et 200 grammes d'alcool très concentré; on ajoute peu à peu 200 grammes de brome.

On détermine ainsi la formation d'acide bromhydrique qui réagit sur l'alcool à l'état naissant. On laisse digérer le tout pendant quelque temps, puis on distille et on précipite par l'eau le produit condensé. On décante le liquide lourd qui se précipite, on le fait digérer sur du chlorure de calcium pour le dessécher et on le rectifie.

De Vrij conseille de distiller simplement un mélange de 4 p. de bromure de potassium pulvérisé, 4 p. d'acide sulfurique et 2 p. d'alcool.

PROPRIÉTÉS.

L'hydrure d'éthylène monobromé est un liquide neutre, incolore, transparent, très réfringent, d'une odeur éthérée, alliacée; sa saveur est sucrée, puis désagréable et brûlante. Sa densité est égale à 1,4 (Lövig), à 1,4733 à zéro. Il bout à 30°,5, à 40°,7 sous la pression de 0,757 (I. Pierre).

Il est extrêmement peu soluble dans l'eau, soluble en toute proportion dans l'alcool et dans l'éther.

Sa formation au moyen de l'éthylène et du gaz chlorhydrique dégage + 39 calories; au moyen de l'alcool + 22,5 calories (Berthelot).

Il brûle difficilement avec une belle flamme verte, fuligineuse, en répandant une forte odeur d'acide bromhydrique.

Au-dessous du rouge, il tend à se scinder en éthylène et en acide bromhydrique; à la chaleur rouge, la décomposition est plus profonde : il se dépose du carbone et l'éthylène subit ses transformations ordinaires.

L'acide azotique, l'acide sulfurique concentré, ainsi que le potassium, sont sans action sur lui (Löwig).

Avec l'ammoniaque, il donne du bromhydrate d'éthylamine, de la diéthylamine, de la triéthylamine et du bromure de tétréthylammonium (Hofmann). Il transforme l'aniline en bromhydrate d'éthylphénylamine.

La potasse aqueuse le change très lentement, à 120°, en éther ordinaire, accompagné d'un peu d'éthylène (Berthelot); la potasse alcoolique le saponifie facilement avec production d'alcool et de bromure de potassium.

Chauffé en vase clos, à 200°, avec des sels métalliques, il fait la double décomposition, en donnant naissance à des éthers correspondants. Par exemple, avec le benzoate de potassium, on obtient de l'éther benzoïque :

$$C^4H^4(HBr) + C^{14}H^5KO^4 = C^4H^4(C^{14}H^6O^4) + KBr.$$

Les sels d'argent sont encore plus efficaces, car la réaction a lieu dès la température ordinaire.

Le brome, en réagissant sur lui, donne des dérivés bromés que l'on obtient encore par voie indirecte : ils sont isomériques ou identiques avec le bromure d'éthylène et ses dérivés bromés, et aussi avec ceux du perbromure d'acétylène.

En chauffant à 170°, dans des vases scellés, du bromure d'éthyle avec du brome et en soumettant le produit de la réaction à la distillation fractionnée, on finit par isoler un corps liquide, volatil, bouillant à 110-112°; corps que l'on obtient également en faisant réagir l'éthylène bromé sur l'acide bromhydrique dans des vases scellés (Reboul). C'est de l'*hydrure d'éthylène dibromé :*

$$C^4H^6 + 2Br^2 = 2HBr + C^4H^4Br^2.$$

Ce liquide, qui a pour densité 2,155, se transforme avec le temps en un isomère solide. Il est isomérique avec le bromure d'éthylène et paraît identique avec le bromure d'éthylidène obtenu par l'action du perbromure de phosphore sur l'aldéhyde.

On admet que le dérivé bibromé du bromure d'éthyle et les suivants sont identiques avec les bromures d'éthylène bromé, bibromé, etc.

Toutefois, il existe un *hydrure d'éthylène tétrabromé* qui est isomérique avec le perbromure d'acétylène et avec le bromure d'éthylène bibromé (Bourgoin).

II. *Hydrure d'éthylène tétrabromé.*

Syn. : *Éthane tétrabromé.*

On le prépare en chauffant en vase clos, à la température de 170°, en présence de l'eau, une molécule d'acide bibromosuccinique avec quatre molécules de brome, On prend :

Acide bibromosuccinique. . . .	6 gr. 4
Brome pur	2 cc. 5
Eau distillée.	8 cc.

A l'ouverture des tubes, il se dégage de l'acide bromhydrique en abondance; au fond de chaque tube, on trouve deux couches : l'une supérieure, aqueuse, très acide; l'autre inférieure, très dense, oléagineuse, insoluble dans l'eau. On dissout simplement cette dernière dans un mélange d'alcool et d'éther : à l'évaporation spontanée, il se dépose de magnifiques cristaux qui répondent à la formule $C^4H^2Br^4$ (Bourgoin).

On les obtient du premier coup lorsque l'on effectue la réaction à une température plus basse, vers 120°, par exemple, car le liquide se prend en masse par le refroidissement.

L'hydrure d'éthylène tétrabromé cristallise en aiguilles prismatiques qui peuvent atteindre plusieurs centimètres de longueur; ces cristaux, malgré leur belle apparence, se prêtent mal à une détermination cristallographique.

Il fond à 54°,5 et se solidifie à une température à peine inférieure. Lorsqu'on le chauffe, il ne paraît éprouver aucune modification jusqu'à 150°; au-dessus de cette température, il se colore peu à peu et passe à la distillation vers 206°, en s'altérant partiellement.

Il est insoluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool absolu, très soluble dans l'éther; il convient de se servir d'un mélange d'alcool et d'éther pour obtenir une belle cristallisation.

Il est isomérique avec le perbromure d'acétylène et avec le bromure d'éthylène bibromé, corps liquides qui ne se solidifient pas à — 20°. On peut se rendre compte de cette isomérie en remarquant que ces deux derniers corps sont des produits d'addition qui appartiennent à la série de l'acétylène et à celle de l'éthylène, lesquelles paraissent se confondre ici, tandis que l'éthane tétrabromé est un dérivé par substitution de l'hydrure d'éthylène. Bref, il existe ici une différence analogue à celle que l'on observe entre la liqueur des Hollandais bichlorée, par exemple, et l'hydrure d'éthylène tétrachloré.

On peut encore, si l'on veut, se rendre compte de cette isomérie dans la théorie atomique en supposant que les atomes de brome et d'hydrogène sont diversement groupés autour des deux atomes de carbone. En effet, l'acétylène ayant pour formule atomique,

$$\begin{array}{l} C - H \\ | \\ C - H, \end{array}$$

le perbromure d'acétylène sera représenté ainsi qu'il suit :

$$\begin{array}{c} Br \\ | \\ Br - C - H \\ | \\ Br - C - H \\ | \\ Br \end{array}$$

D'autre part, l'acide bibromosuccinique, attaqué par le brome, se transforme d'abord en acide tribromosuccinique, lequel, en perdant de l'acide bromhydrique, se change en acide bibromomaléique ; ce dernier, qui est incomplet, fixe à son tour du brome en perdant la moitié de son carbone et tout son oxygène à l'état d'acide carbonique :

$$\begin{array}{c} CO^2H \\ | \\ C - Br \\ \| \\ C - Br \\ | \\ CO^2H \end{array} + Br^2 = 2CO^2 + \begin{array}{c} H \\ | \\ Br - C - Br \\ | \\ Br - C - Br \\ | \\ H \end{array}$$

On a constaté, d'ailleurs, directement par expérience que telle est l'action du brome sur l'acide bibromomaléique [1].

1. Mes expériences ont été répétées par M. Anschütz, qui n'a obtenu, paraît-il, par l'action du brome sur l'acide dibromosuccinique, que de l'étane perbromé, C^4Br^6 et de l'éthylène perbromé, fusible à 53°. Il n'admet pas du reste l'existence du corps que j'ai découvert, parce qu'il constituerait un 3e isomère des éthanes tétrabromés (*Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XII, p. 2073).

J'ai préparé plusieurs fois l'hydrure d'éthylène tétrabromé, et j'ai toujours obtenu un corps défini, fondant à 54°,5, répondant à la formule $C^4H^2Br^4$. Je l'ai présenté à la Société chimique de Paris et j'en ai donné un échantillon à M. Berthelot pour sa collection.

Si l'auteur allemand n'a pas reproduit ce composé, c'est sans doute parce qu'il n'a pas opéré dans les conditions que j'ai précisées. Lorsque l'on chauffe trop fort le mélange, par exemple, on obtient au fond des tubes un produit liquide, qui peut se conserver ici pendant plusieurs mois, et qui finit ordinairement par cristalliser spontanément. C'est même sous cette première forme que je l'avais

A côté de l'hydrure d'éthylène tétrabromé viennent se placer un certain nombre de composés qui renferment à la fois du chlore et du brome. Deutzel a décrit sommairement les composés suivants :

1° *L'éthane monochloré pentabromé*, C^4ClBr^5, qui s'obtient par l'action du brome sur l'éthane monochloré tribromé et monochloré tétrabromé. Il cristallise dans le sulfure de carbone et fond à 170° en se décomposant.

2° *L'éthane α-dichloré tétrabromé*, $C^4Cl^2Br^4$. Ce composé forme en même temps que l'éthane dichloré-tribromé par l'action du brome sur l'éthane α-dichloré-dibromé; cristaux incolores qui émettent des vapeurs de brome à 175° et fondent à 180°.

3° *L'éthane tétrabromé*, $C^4H^2Br^4$. Obtenu par l'action du brome sur le bromure de vinyle bromé; il bout à 195-197° sous la pression de 300 millimètres et à 225-227° sous la pression de 0,752.

Ce corps est-il identique ou isomérique avec celui que j'ai découvert? L'auteur écrit sa formule :

$$\begin{array}{c} CH^2Br \\ | \\ CBr^3 \end{array}$$

tandis que la formule que j'ai développée plus haut est la suivante :

$$\begin{array}{c} CBr^2H \\ | \\ CBr^2H. \end{array}$$

4° *L'éthane pentabromé*, C^4HBr^5, qui se forme en même temps que le précédent. Cristaux fusibles à 54°, bouillant à 210°, sous la pression de 300 millimètres, sans décomposition[1].

Ce dernier corps est sans doute identique avec celui qui a été obtenu antérieurement en prenant pour point de départ l'hydrure d'éthylène tétrabromé (Bourgoin).

En effet, lorsque l'on attaque en vase clos, à 160°, l'hydrure d'éthylène tétrabromé par le brome, dans les proportions suivantes :

Hydrure d'éthylène tétrabromé. .	16 grammes
Brome pur.	2ᶜᶜ,5

il se dégage de l'acide bromhydrique en abondance à l'ouverture des tubes[2]; on obtenu tout d'abord, ce qui m'avait laissé à l'origine quelques doutes sur sa véritable nature; mais la cristallisation de ce liquide a lieu immédiatement lorsqu'on y projette un petit cristal d'hydrure d'éthylène tétrabromé, ou lorsque l'on dissout le tout dans un mélange d'alcool et d'éther et que l'on abandonne cette solution à l'évaporation spontanée.

Quant à la raison tirée de l'isomérie, à savoir qu'il ne peut exister que deux corps répondant à la formule $C^4H^2Br^4$, elle n'a aucune valeur : un fait que l'on peut vérifier à volonté ne peut être infirmé par aucune théorie, quelle qu'elle soit. D'ailleurs, ayant comparé le perbromure d'acétylène et le bromure d'éthylène bibromé, je n'ai pas trouvé entre ces deux corps de différences telles qu'on puisse les considérer comme isomères : refroidis vers — 20°, ils ne se congèlent pas; ils conservent l'état liquide lorsqu'on y projette de petits cristaux d'hydrure d'éthylène tétrabromé, celui-ci se dissolvant à cette basse température sans produire aucun changement.

Bref, je me résume en disant que tout chimiste qui voudra répéter mes expériences, en se plaçant dans les mêmes conditions que moi, obtiendra l'hydrure d'éthylène tétrabromé en quantité aussi grande qu'il le voudra.

1. Deutzel, *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XII, p. 2207.

2. Ce dégagement d'acide bromhydrique indique bien que le corps expérimenté n'est pas C^4B^4, comme on l'a prétendu.

obtient un produit qui se dépose de sa solution alcoolique sous forme de beaux cristaux fondant à 56°,5 et possédant d'ailleurs toutes les propriétés du perbromure d'acétylène bromé (Bourgoin).

Si l'on recommence maintenant l'expérience en présence de l'eau et d'un excès de brome, à une température maintenue pendant trois jours au voisinage de 175°, on retire des tubes des cristaux tubulaires, peu solubles dans l'alcool froid et dans l'éther, très solubles dans le sulfure de carbone, se dédoublant vers 200° en brome et en éthylène perbromé, qui prend naissance d'après l'équation suivante :

$$C^4H^2Br^4 + 2Br^2 = 2HBr + C^4Br^6.$$

Lorsqu'on le chauffe au bain d'huile dans une petite ampoule close, et que l'on refroidit ensuite brusquement l'appareil, la masse reste liquide à la température ordinaire; mais l'ampoule étant soumise à la radiation solaire, le brome entre de nouveau en combinaison et le sesquibromure se trouve bientôt entièrement régénéré (Bourgoin).

En résumé, les deux dérivés bromés du perbromure d'acétylène et ceux de l'hydrure d'éthylène tétrabromé sont identiques.

D'après ce qui précède, il est probable qu'il existe un hydrure d'éthylène tribromé isomérique avec le bromure d'éthylène bromé.

HYDRURE D'ÉTHYLÈNE MONOIODE

$C^4H^5I.$

Syn. : *Iodure d'éthyle. — Éther iodhydrique.*

Ce corps a été découvert en 1815 par Gay-Lussac.

Il a été étudié par un grand nombre de chimistes : Serullas, E. Kopp, Frankland, Hofmann, Löwig, Natanson, Andrews, Personne, Berthelot, Juncadella, Rieth et Beilstein, Boutlerow, etc.

L'iodure d'éthyle prend naissance dans un grand nombre de réactions :

1° Lorsque l'on distille de l'alcool absolu avec de l'éther iodhydrique, en présence d'un peu d'iode libre ;

2° En chauffant à 100° de l'acide iodhydrique concentré dans de grands ballons remplis d'éthylène (Berthelot) :

$$C^4H^4 + HI = C^4H^4(HI) = C^4H^5I.$$

3° En distillant de l'alcool absolu avec de l'iode et du phosphore :

$$Ph + 5I + 5C^4H^4(H^2O^2) = 5C^4H^5I + PhH^3O^8 + H^2O^2.$$

Au moment de sa formation, l'acide phosphorique réagit sur une sixième molécule d'alcool pour former de l'acide éthylphosphorique.

Comme l'éther iodhydrique est un corps très important, on a donné un grand nombre de procédés pour l'obtenir pratiquement.

1° Frankland ajoute dans un vase refroidi à la glace 35 p. d'alcool absolu, 7 p. de phosphore, et, en dernier lieu, 32 p. d'iode.

Lorsque la réaction est terminée, on décante l'éther et on le distille au bain-marie ; le produit distillé est lavé à l'eau, additionné d'un peu d'iode, puis abandonné sur un mélange de chlorure de calcium, d'oxyde de plomb et de mercure, afin d'absorber l'eau, l'iode et l'acide iodhydrique.

Lautemann procède d'une manière analogue, mais en employant les proportions suivantes : 10 parties d'alcool à 95°, 10 parties d'iode et 1 partie de phosphore que l'on ajoute par petites parties.

2° En vue d'avoir un rendement satisfaisant et d'éviter toute explosion, Hofmann introduit la totalité du phosphore avec le 1/4 de l'alcool dans une cornue tubulée communiquant avec un récipient bien refroidi. A travers la tubulure passe un long tube qui se termine par une boule fermée par un bouchon à l'émeri et au-dessous de laquelle est adapté un petit robinet.

On ajoute l'iode dans les 3/4 de l'alcool restant et on introduit le tout dans la boule ; on fait tomber le liquide goutte à goutte, à l'aide du robinet dans la cornue chauffée au bain-marie, Comme l'alcool n'est pas suffisant pour dissoudre tout l'iode, et que celui-ci est beaucoup plus soluble dans l'iodure d'éthyle, on verse dans la boule les premières portions qui passent à la distillation.

Dans ces conditions, l'opération se fait régulièrement et marche presque sans surveillance, pourvu qu'on règle l'appareil de manière à ce que la teinture alcoolique d'iode ne tombe que goutte à goutte dans la cornue.

Comme l'hydrure d'éthylène iodé distille à mesure qu'il se forme et que la cornue ne renferme jamais qu'une faible portion du mélange total, on peut opérer dans un appareil de petites dimensions.

Il ne reste plus qu'à laver à l'eau le produit distillé pour enlever les traces d'alcool qu'il renferme.

D'après Frankland, les proportions les plus convenables qu'il convient d'employer sont les suivantes : 1000 parties d'iode, 700 parties d'alcool à 85°, 50 parties de phosphore.

Par cette méthode, on évite les pertes et le rendement peut s'élever jusqu'à 98 pour 100.

3° Personne a proposé de remplacer le phosphore ordinaire par le phosphore rouge.

On introduit dans un ballon 30 parties de phosphore amorphe, 120 parties d'alcool absolu et 100 parties d'iode que l'on introduit en deux fois, à quelques minutes d'intervalle.

Le produit distillé est lavé avec une dissolution alcaline, puis avec de l'eau. D'après l'auteur, on peut préparer ainsi jusqu'à un kilog. de produit, en moins d'une heure.

Rieth et Beilstein ont adopté ce procédé, mais en employant 10 parties de phosphore rouge, 50 parties d'alcool à 90° et 100 parties d'iode. Il est bon d'abandonner le mélange à lui-même pendant 24 heures avant de procéder à la distillation.

4° Juncadella a proposé de chauffer en tubes scellés, à 100°, équivalents égaux d'iodure de potassium et d'éther nitrique dissous dans son volume d'alcool ; ce procédé est peu avantageux.

5° Enfin de Vrij et Wanklyn ont essayé de se passer de phosphore.

De Vrij, par exemple, sature de l'alcool avec du gaz chlorhydrique sec à basse

température, il ajoute cette solution dans une cornue tubulée contenant de l'iodure de potassium pulvérisé, en quantité exactement suffisante pour transformer l'iodure en chlorure de potassium; après vingt-quatre heures on distille la solution.

Ce mode opératoire est compliqué. Il est préférable de se servir de phosphore amorphe.

Récemment préparé, l'iodure d'éthyle est un liquide neutre, incolore, doué d'une odeur éthérée, alliacée. Densité = 1,92 à 23° (Gay-Lussac); 1,94 à 16° (Frankland); 1,97546 à zéro (I. Pierre). La densité de vapeur a été trouvée égale à 5,457 ; théorie : 5,405. Il bout à 70°, sous la pression de 0,751 (I. Pierre), à 72°,2 sous la pression de 0,746,5 (Frankland).

Il est peu stable, car il se colore rapidement en rose, même à la lumière diffuse ; exposé à la radiation solaire, il rougit en quelques minutes ; aussi faut-il le conserver dans l'obscurité.

Il brûle difficilement : versé sur des charbons ardents, il répand d'abondantes vapeurs violettes sans prendre feu.

Lorsque l'on dirige ses vapeurs dans un tube de porcelaine chauffé au rouge sombre, il se décompose avec formation d'hydrogène, d'éthylène, d'iodure d'éthylène et d'un peu d'iode libre (E. Kopp).

Exposé au soleil, sur la cuve à mercure, il dégage à la fois de l'éthylène et de l'iodure d'éthylène; en même temps de l'iodure mercurique prend naissance :

$$2C^4H^5I + Hg^2 = 2HgI + C^4H^4 + C^4H^6.$$

A la lumière diffuse, il se forme surtout, comme produit principal, de l'iodure de mercure-éthyle.

L'hydrogène naissant, celui que l'on obtient avec l'acide iodhydrique, par exemple, le transforme en hydrure d'éthylène :

$$C^4H^5I + HI = C^4H^6 + I^2.$$

Le chlore, amené bulle à bulle dans l'iodure d'éthyle, sépare de l'iode avec formation d'hydrure d'éthylène monochloré; en prolongeant le courant gazeux, il se forme du chlorure d'iode :

$$C^4H^5I + Cl^2 = C^4H^5Cl + ClI.$$

Le brome et l'acide azotique en séparent également de l'iode; l'acide sulfurique le brunit rapidement.

L'acide chromique l'oxyde rapidement avec élimination d'iode et production d'acide acétique (Chapman).

La potasse aqueuse l'attaque lentement; la chaux sodée, au rouge, le décompose en éthylène, eau et iodure alcalin.

Bouilli avec de l'oxyde d'argent, il donne de l'iodure d'argent et de l'alcool (Hofmann), et aussi de l'éther ordinaire :

$$2C^4H^4(HI) + 2AgO = C^4H^4(C^4H^6O^2) + 2AgI.$$

Traité à chaud par une solution alcoolique d'ammoniaque, il produit des iodures d'éthyl, diéthyl, triéthyl et tétréthylammonium.

Divers métaux l'attaquent à la manière des éthers à hydracides, c'est-à-dire en donnant lieu à trois réactions fort importantes (Frankland) :

1° Élimination de l'iode avec formation d'éthylène et d'hydrure d'éthylène,

$$2C^4H^5I + Zn^2 = C^4H^4 + C^4H^6 + 2ZnI.$$

2° Formation d'un carbure éthéré unique,

$$2C^4H^5I + Zn^2 = C^4H^4(C^4H^6) + 2ZnI.$$

3° Substitution du métal à l'iode avec production d'un radical organo-métallique,

$$2C^4H^5I + 2Zn^2 = \left.\begin{matrix}C^4H^4\\C^4H^4\end{matrix}\right\} H^2Zn^2 + 2ZnI.$$

L'iodure d'éthyle attaque à froid les sels d'argent, d'où résulte un moyen très pratique pour préparer un grand nombre d'éthers éthyliques, comme les arséniates, phosphates, cyanures, sulfocyanates d'éthyle, etc.

Chauffé en tubes scellés avec des cyanures de potassium, de baryum, de mercure, il fait également la double décomposition, sous l'influence de la chaleur.

DÉRIVÉS NITRÉS.

I. *Hydrure d'éthylène nitré.*

$$C^4H^5(AzO^4).$$

Syn. : *Nitréthane.*

Ce corps, qui est le mieux connu de tous les dérivés nitrés de la série grasse, a été préparé par V. Meyer et O. Stueber.

Il s'obtient en faisant réagir l'iodure d'éthyle sur l'azotite d'argent. La réaction qui commence à la température ordinaire, doit être terminée à chaud. Elle a lieu d'après l'équation suivante :

$$C^4H^5I + AzO^4Ag = AgI + C^4H^5(AzO^4).$$

En même temps, il se forme une petite quantité d'azotite d'éthyle, corps isomère :

$$C^4H^5I + AzO^4Ag = AgI + C^4H^4(AzO^4H).$$

D'après Lauterbach, on obtient également du nitréthane dans la distillation sèche d'un mélange d'éthylsulfate de potassium et d'azotite de sodium, à équivalents égaux ; mais ce procédé est peu avantageux, car le rendement n'est guère que de 6 pour 100.

Le nitréthane est un corps incolore, liquide, très réfringent, doué d'une odeur éthérée caractéristique ; sa densité à 13° est égale à 1,0582. Il bout à 114° et sa vapeur n'est pas explosible. Il brûle avec une flamme pâle.

Traité par l'hydrogène naissant, il se comporte à la manière des dérivés nitrés des carbures aromatiques, car il se transforme en éthylamine :

$$C^4H^5(AzO^4) + 3H^2 = C^4H^7Az + 2H^2O^2.$$

Avec le fer et l'acide acétique, par exemple, la réduction commence dès que la température s'élève et que l'on ajoute un peu d'eau ; elle devient tellement énergique qu'il convient de refroidir le mélange. Dans ce cas, il se forme de l'acétate d'éthylamine, auquel il suffit d'ajouter un peu de potasse pour en dégager l'alcaloïde.

Le nitréthane se dissout dans la potasse caustique avec élévation de température, mais il se sépare sans altération de cette combinaison par l'addition d'un acide ; il se comporte donc comme un acide faible à la manière du nitroforme.

Le sodium l'attaque en se substituant à un équivalent d'hydrogène. Il en résulte un composé particulier que l'on obtient plus aisément au moyen d'une dissolution alcoolique de soude caustique. La masse s'échauffe, et il ne tarde pas à se déposer un corps blanc, amorphe, qui détone à la manière du fulmi-coton et qui répond à la formule

$$C^4H^4Na(AzO^4).$$

C'est de l'hydrure d'éthylène nitré dans lequel un équivalent d'hydrogène a été remplacé par un équivalent de sodium.

Cette réaction est caractéristique ; elle distingue nettement les dérivés nitrés de la série grasse de ceux de la série aromatique.

En ajoutant goutte à goutte du brome à une solution aqueuse ou alcoolique de sodium-nitréthane, jusqu'à coloration jaune persistante, et en évitant avec soin toute élévation de température, il se dépose une huile dense qui renferme du *nitréthane monobromé* ou *bromonitréthane :*

$$C^4H^4Br(AzO^4).$$

Ce corps, qui bout vers 150°, s'échauffe au contact de la potasse, sans former d'alcool nitré, comme l'indique la théorie :

$$C^4H^4Br(AzO^4) + KHO^2 = KBr + C^4H^5(AzO^4)O^2.$$

Le mélange jaunit et finit par se transformer en une bouillie cristalline ; il se produit ainsi une combinaison potassique qui détone violemment à chaud, ou même lorsque l'on touche sa solution avec une baguette de verre chauffée au rouge.

Chose curieuse, en traitant le nitréthane par une dissolution alcoolique de potasse, il ne se forme pas de potassium-nitréthane, mais un acide particulier, cristallisable, que Meyer a préparé plus facilement en faisant réagir l'azotite de potasse ou de soude sur le nitréthane lui-même.

A cet effet, on dissout ce dernier dans de la potasse et on ajoute une solution d'azotite de potassium, le mélange étant fait à équivalents égaux; on neutralise la liqueur avec de l'acide sulfurique et on ajoute un excès d'acide jusqu'à disparition de la couleur rouge. Le soluté est agité avec de l'éther; celui-ci abandonne, à l'évaporation spontanée, un corps particulier, l'*anhydride éthylnitrolique*, $C^4H^4Az^2O^6$.

Le sel potassique ou sodique est engendré par l'union directe du nitréthane sodé sur l'azotite de potassium :

$$C^4H^4Na(AzO^4) + AzO^4K = C^4H^4NaKAz^2O^8.$$

En présence d'un acide, l'acide sulfurique par exemple, l'acide organique est mis en liberté, en perdant immédiatement une molécule d'eau :

$$C^4H^4NaKAz^2O^8 + S^2H^2O^8 = S^2NaKO^8 + C^4H^4Az^2O^6 + H^2O^2.$$

Cet anhydride se présente sous la forme de beaux cristaux orthorhombiques, transparents, brillants, légèrement jaunes, très solubles dans l'eau chaude; celle-ci, par le refroidissement, les reproduisant avec la plus grande facilité.

Il est soluble dans les alcalis et ses solutions sont rouges. Il fond vers 80°, mais il s'altère dès cette température; la décomposition, qui est tumultueuse, se fait d'après l'équation suivante :

$$2C^4H^4Az^2O^6 = 2C^4H^4O^4 + AzO^4 + Az.$$

L'hydrogène naissant, fourni par de l'acide chlorhydrique et de l'étain, est sans action; celui qui provient d'une liqueur alcaline, comme l'amalgame de sodium, donne lieu à une réaction énergique :

$$C^4H^4Az^2O^6 + H^2 + H^2O^2 = C^4H^4O^4 + AzO^4H + AzH^3.$$

L'acide sulfurique concentré le décompose avec formation d'acide acétique et de protoxyde d'azote :

$$C^4H^4Az^2O^6 = C^4H^4O^4 + 2AzO.$$

L'acide nitrolique a été obtenu dans d'autres conditions qui sont intéressantes à connaître, parce qu'elles jettent un jour nouveau sur la constitution des dérivés nitrés de la série grasse.

Indépendamment du bromonitréthane, le brome, en réagissant sur le nitréthane, fournit également du nitréthane bibromé :

$$C^4H^3Br^2\,(AzO^4).$$

Or, ce corps, traité par l'oxyammoniaque, engendre de l'acide éthylnitrolique :

$$C^4H^3Br^2(AzO^4) + AzH^3O^2 = 2HBr + C^4H^4Az^2O^6.$$

Pour réaliser cette combinaison, on abandonne pendant douze heures un mélange de nitréthane bibromé, d'alcool et d'oxyammoniaque en excès, afin de neutraliser l'acide bromhydrique. Après quoi, on ajoute un peu d'acide sulfurique étendu, puis on agite avec de l'éther qui s'empare de l'acide nitrolique.

Inversement, l'acide nitrolique peut donner de l'oxyammoniaque; c'est ce qui a lieu, par exemple, lorsque l'on ajoute avec précaution de l'acide chlorhydrique très dilué dans une bouillie d'acide nitrolique et de grenaille d'étain :

$$C^4H^4Az^2O^6 + H^2 + H^2O^2 = C^4H^4O^4 + 2AzH^3O^2.$$

Il faut modérer l'action de l'hydrogène naissant; autrement, l'oxyammoniaque se transformerait en ammoniaque.

A 100°, d'ailleurs, l'acide chlorhydrique produit la même transformation sur le nitréthane lui-même :

$$C^4H^5(AzO^4) + H^2O^2 = C^4H^4O^4 + AzH^3O^2.$$

S'il s'agit d'un acide oxygéné, comme l'acide phosphoreux, il est évident que l'on n'obtiendra que de l'ammoniaque, comme l'a vérifié Geuther.

En résumé, bien que les dérivés de la série grasse se rapprochent des dérivés nitrés aromatiques par quelques réactions, comme leur transformation en alcaloïdes sous l'influence de l'hydrogène naissant, il existe néanmoins des réactions caractéristiques qui suffisent pour diférencier ces deux séries et jeter quelques doutes sur la véritable fonction des curieux composés découverts par V. Meyer et ses collaborateurs.

II. *Hydrure d'éthylène dinitré.*

$$C^4H^4(AzO^4)^2.$$

Syn. : *Dinitréthane.*

Lorsque l'on ajoute peu à peu une solution alcoolique de potasse dans un mélange de 19 parties de bromonitréthane et de 11 parties d'azotite de potassium en solution concentrée, il se dépose des cristaux jaunes, brillants, accompagnés de bromure de potassium. On lave ces cristaux à l'alcool et à l'éther, puis on les fait cristalliser dans l'eau bouillante, On obtient ainsi de beaux cristaux jaunes, explosifs, exempts de brome et répondant à la formule

$$C^4H^3K\,(AzO^4)^2.$$

Ce corps, qui est du potassium-dinitréthane, se forme d'après l'équation suivante :

$$C^4H^4Br\,(AzO^4) + AzO^3K + KHO^2 = C^4H^3K\,(AzO^4)^2 + KBr + H^2O^2.$$

Par un refroidissement rapide, les cristaux sont aiguillés ; par un refroidissement lent, ce sont des prismes volumineux d'un jaune d'or.

Ce corps détone violemment par le choc ou même au contact d'un corps chaud, en dégageant des vapeurs rutilantes. Il est peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'eau bouillante, insoluble dans l'éther (Meyer).

L'addition d'un acide à sa solution aqueuse sépare le *dinitréthane* sous forme d'une huile dense, incolore, peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther ; on peut le volatiser avec la vapeur d'eau.

La solution alcoolique de dinitréthane, additionnée de potasse caustique, reproduit le composé potassique avec tous ses caractères.

Lorsque l'on ajoute à une solution aqueuse d'acide nitrolique, d'abord du brome, puis de la potasse, il se sépare du dinitréthane impur qui fournit du potassium-dinitréthane par la potasse alcoolique. Il est probable que, dans cette réaction, il se forme d'abord de l'azotite de potassium, qui réagit ensuite sur le mélange d'après l'équation suivante :

$$C^4H^3Br^2\,(AzO^4) + 2KHO^2 + AzO^4K = C^4H^3K\,(AzO^4)^2 + 2KBr + H^2O^2 + O^2.$$

Comme on le voit, cette formation du dinitréthane est ici beaucoup moins nette que lorsqu'on prend pour point de départ le monobromonitréthane.

CHAPITRE III

CARBURES A SIX ÉQUIVALENTS DE CARBONE

Les carbures d'hydrogène qui renferment six équivalents de carbone sont au nombre de trois seulement :

L'hydrure de propylène . . . . C^6H^8
Le propylène . . . . C^6H^6
L'allylène . . . . C^6H^4.

Les deux derniers sont les plus importants. Ils sont tous les trois gazeux.

HYDRURE DE PROPYLÈNE.

C^6H^8.

Syn. : *Hydrure de propyle. — Propane.*

FORMATION.

L'hydrure de propylène, troisième terme des carbures saturés, a été découvert par M. Berthelot.

Il existe à l'état naturel dans les gaz qui se dégagent des pétroles de l'Amérique du Nord, et aussi à l'état de dissolution dans les essences de pétrole (Ronald, Lefèvre, Fouqué).

D'une façon plus générale, il se forme sous l'influence de l'hydrogène naissant, c'est-à-dire vers 280° avec de l'acide iodhydrique concentré, aux dépens de la plupart des corps qui renferment six équivalents de carbone, tels que les suivants :

Le bromure de propylène, $C^6H^6Br^2$;

L'iodhydrate de propylène, $C^6H^6(HI)$;

L'acétone, $C^6H^6O^2$; l'acide propionique, $C^6H^6O^4$,

L'éther cyanhydrique ou nitryle propionique :

$$C^4H^4(C^2AzH) + 3H^2 = C^6H^8 + AzH^3.$$

Or, l'éther cyanhydrique s'obtient au moyen du cyanure de potassium et de l'éther chlorhydrique, dernier corps qui dérive, comme on l'a vu, de l'hydrure

d'éthylène; d'où il suit que l'hydrure de propylène doit être considéré comme dérivant de l'hydrure d'éthylène par la substitution du formène à deux équivalents d'hydrogène :

$$C^4H^4(H^2) + C^2H^4 - H^2 = C^4H^4(C^2H^4) = C^6H^8.$$

L'hydrure de propylène est donc un carbure saturé, à la manière de l'hydrure d'éthylène et du formène.

On peut aussi remarquer que cette réaction établit expérimentalement la synthèse de l'hydrure de propylène au moyen des composés éthyléniques, réaction générale qui permet de passer d'un carbure à son homologue supérieur.

Le propylène a été encore obtenu par l'action de l'acide iodhydrique concentré sur la glycérine, l'iodure d'allyle, et même sur la benzine, le toluène ou le cumène.

PRÉPARATION.

Pour préparer l'hydrure de propylène, Schorlemmer a opéré ainsi qu'il suit : On introduit dans un ballon, muni d'un tube à dégagement, de l'iodure d'isopropyle, de la grenaille de zinc et de l'acide chlorhydrique; on refroidit le mélange, afin d'éviter toute élévation de température, autrement le gaz serait mélangé à des vapeurs d'iodure d'isopropyle. Même en remplissant cette condition, la séparation complète n'est pas évitée; aussi convient-il de laver le gaz, d'abord avec de l'acide sulfurique fumant, puis avec un mélange d'acide sulfurique et d'acide azotique; enfin, avec une solution concentrée de potasse caustique. On recueille le gaz sous une cloche contenant de l'eau saturée de sel marin.

L'hydrure de propylène est un gaz incolore, qui se liquéfie à basse température. Il est très peu soluble dans l'eau ; l'alcool en dissout jusqu'à 6 fois son volume à la température ordinaire.

Mélangé avec cinq fois son volume d'oxygène, il détone dans l'eudiomètre en produisant 3 volumes d'acide carbonique et 4 volumes de vapeur d'eau :

$$\underbrace{C^6H^8}_{4\ \text{vol.}} + \underbrace{10^2}_{20\ \text{vol.}} = \underbrace{3C^2O^4}_{12\ \text{vol.}} + \underbrace{4H^2O^2}_{16\ \text{vol.}}$$

Dans cette combustion, il se dégage 555,5 calories.

Parmi les réactions de ce gaz, celle que le chlore exerce sur lui est la plus importante.

Hydrures de propylène chlorés.

Lorsque l'on dirige alternativement sous une cloche remplie d'eau salée du chlore et de l'hydrure de propylène, ces deux gaz réagissent l'un sur l'autre, même à la lumière diffuse. A la surface de l'eau, il se dépose une couche oléagineuse, tandis que la cloche se remplit de vapeurs, dont la plus importante est celle de l'hydrure de propylène monochloré.

Pour isoler ce dernier, on dirige le gaz dans un tube en U entouré d'un mélange réfrigérant, tandis que l'on soumet le liquide oléagineux à la distillation fractionnée.

Bref, on sépare un liquide mobile, incolore, bouillant à 46°,5, ayant pour densité 0,916 et pour formule

$$C^6H^7Cl.$$

C'est de l'*hydrure de propylène monochloré* ou *chlorure de propyle*, correspondant à l'alcool propylique normal. En effet, ce dérivé chloré a pu être successivement transformé en éther propylacétique et en alcool propylique normal.

Il est isomérique avec le chlorhydrate de propylène ou chlorure d'isopropyle, qui bout à 36-38° seulement.

Si l'on remarque que l'hydrure de propylène a été préparé au moyen de l'iodhydrate de propylène, c'est-à-dire avec le dérivé d'un alcool secondaire, on verra que, par l'intermédiaire du chlore, on peut réaliser la synthèse de l'alcool primaire correspondant.

L'action du chlore sur l'hydrure de propylène ne se borne pas à ce premier terme de substitution : il se forme simultanément des dérivés chlorés supérieurs, parmi lesquels Schorlemmer a isolé un liquide bouillant à 94-99° et qui s'est trouvé identique avec le chlorure de propylène. La formation de ce dernier corps, au moyen d'un carbone saturé, est remarquable; car on a vu que l'hydrure d'éthylène, dans les mêmes circonstances, fournit un corps chloré, le chlorure d'éthylidène ou éther chlorhydrique chloré, qui est isomérique avec la liqueur des Hollandais.

Les parties bouillant au-dessus de 80° étant traitées par le chlore, à la lumière solaire, on obtient un mélange bouillant depuis 120° jusqu'à 200°. Le produit qui passe entre 150° et 160° est du *propylène trichloré* ou *trichlorhydrine*, qui prend naissance par l'action du chlore sur le propane, l'iodure d'isopropyle et le chlorure de propylène.

C'est un liquide incolore, bouillant à 158°, ayant pour densité 1,417 à 15°. Il est isomérique :

Avec le *méthylchloracétol chloré*, qui bout à 123° et qui résulte de l'action du chlore sur le méthylchloracétol ;

Avec un corps bouillant vers 140°, qui se forme en même temps que lui lorsque l'on attaque le chlorure de propylène par le chlorure d'iode.

Dans la théorie atomique, les trois isomères qui répondent à la formule $C^6H^5Cl^3$ ont été représentés par les formules rationnelles suivantes (l'hydrure de propylène étant $CH^3-CH^2-CH^3$) :

1° Propane trichloré,

$$CH^2Cl - CHCl - CH^2Cl ;$$

2° Le méthylchloracétol chloré,

$$CH^3 - CCl^2 - CH^2Cl ;$$

2° Le troisième isomère bouillant à 140°,

$$CH^3 - CHCl - CHCl^2.$$

L'hydrure de propylène trichloré, après plusieurs jours d'exposition au soleil, en présence du chlore, se transforme en un liquide distillant de 200° à 250° : la partie la plus volatile laisse déposer de l'*hydrure de propylène tétrachloré*, $C^6H^4Cl^4$. Purifié dans l'alcool bouillant, il se présente sous forme de petites aiguilles

groupées en étoiles, à odeur camphrée, assez volatiles à l'air. Chauffé dans un tube fermé, il fond à 177-178°, puis se sublime.

La partie bouillant de 205° à 250° est à peine attaquée par le chlore au soleil, même en présence de l'iode ; elle résiste à l'action du chlorate de potassium et de l'acide chlorhydrique fumant.

Enfin, celle qui passe entre 245° et 250° présente la composition de l'*hydrure de propylène hexachloré*. Ce corps, qui a pour formule $C^6H^2Cl^6$, bout à 245°; il a pour densité 1,627 et possède une odeur camphrée (Cahours).

Dans l'attaque du chlorure de propylène par le chlore, Cahours a également constaté la présence d'un corps *heptachloré*, C^6HCl^7, qui bout vers 260° et qui a pour densité 1.751.

Enfin, attaquant le composé $C^6H^3Cl^5$ par le chlorure d'iode à 200°, Krafft et Merz ont obtenu l'*hydrure de propylène perchloré*, C^6Cl^8, sous forme d'une masse cristalline, très soluble dans l'alcool et dans l'éther, fondant vers 160° et entrant en ébullition à 268-269° sous la pression de 0,754. Cahours a signalé un perchloropropane liquide bouillant vers 280°.

Chauffé vers 300°, le corps de Merz se dédouble en éthylène perchloré et en formène tétrachloré :

$$C^6Cl^8 = C^4Cl^4 + C^2Cl^4.$$

Le brome et l'iode fournissent par voie indirecte des dérivés analogues à l'hydrure de propylène monochloré, savoir :

1° L'*hydrure de propylène monobromé* ou *bromure de propyle*, liquide bouillant à 71°, ayant pour densité 1,349 à zéro.

Il est isomérique avec le bromure d'isopropyle, qui bout à 10° au-dessous.

2° L'*hydrure de propylène monoiodé* ou *iodure de propyle*, qui bout à 102°, dond le poids spécifique est égal à 1,761 à zéro.

Ce corps est isomérique avec l'iodure d'isopropyle, qui bout seulement à 89° et qui a pour densité 1,71 à la température de 15°.

Deux corps répondent à la formule $C^6H^7(AzO^4)$, le nitropropane et le pseudonitropropane.

I. *Hydrure de propylène mononitré.*

$$C^6H^7(AzO^4).$$

Syn. : *Nitropropane.*

Ce corps a été obtenu en 1872 par O. Meyer et A. Rilliet en faisant réagir l'azotite d'argent sur l'iodure de propyle. A peu près en même temps, M. Cahours l'a préparé en suivant la même méthode; il a constaté que l'hydrogène naissant le transforme en propylamine :

$$C^6H^7(AzO^4) + 3H^2 = 2H^2O^2 + C^6H^9Az.$$

L'iodure de propyle exerce une action très vive sur l'azotite d'argent. Pour modérer la réaction, il est nécessaire d'ajouter du sable au mélange; on chauffe au bain-marie pour terminer l'attaque; on distille, on sèche le produit distillé et on le rectifie, après un lavage à l'eau.

M. Cahours traite le mélange en vase clos ; on expose pendant quelques heures

à la chaleur du bain-marie. A la distillation, il passe un liquide qui commence à bouillir au-dessous de 100°, puis la température s'élève rapidement et le reste du liquide passe entre 126° et 130°.

Dans cette réaction, il se fait toujours un peu d'éther propylazoteux, qui bout à la température de 45-46°.

Le nitropropane normal est un liquide mobile, incolore, qui bout à 125-128° sans altération. Sa vapeur est combustible et brûle avec une flamme jaunâtre.

A 150°, l'acide chlorhydrique le dédouble en hydroxylamine et en acide propionique.

Il est insoluble dans l'eau, mais il se dissout aisément dans une dissolution de potasse caustique; avec une dissolution alcoolique de soude, il se transforme en une masse blanche qui est du nitropropane sodé,

$$C^6H^6Na\ (AzO^4),$$

matière détonante dont la solution aqueuse précipite la plupart des dissolutions métalliques.

Dissous dans son équivalent de potasse et additionné de brome, goutte à goutte, il se transforme en nitropropane monobromé qui bout à 155-160°, et en nitropropane bibromé bouillant à 185°. La séparation de ces deux dérivés est facile, car le premier est soluble dans la potasse, tandis que le second y est insoluble.

Il existe également :

1° Un *nitropropane dinitré*, liquide incolore bouillant à 189°, ayant pour poids spécifique 1,258; c'est un acide énergique qui ne se solidifie pas à — 17°;

2° Un *acide propylnitrolique* cristallisant en longues aiguilles jaunâtres, fusibles à 60° et se décomposant déjà à cette température.

II. *Isonitropropane.*

$$C^6H^7,AzO^4.$$

L'iodure d'isopropyle, traité par l'azotite d'argent, dans les mêmes conditions que ci-dessus, engendre l'*isonitropropane*, correspondant à l'alcool isopropylique. Il se forme en même temps de l'éther isopropylnitreux.

L'isonitropropane bout à 10° environ au-dessous de son isomère et jouit, d'ailleurs, de propriétés très analogues. Toutefois, son dérivé sodé est plus soluble dans l'alcool et ne précipite pas par l'acétate de plomb.

Dissous dans la potasse et additionné goutte à goutte de brome, il est vivement attaqué avec production d'une huile dense, irritante, constituant un dérivé monobromé qui bout à 149° et qui est insoluble dans les alcalis[1].

L'*isodinitropropane*, $C^6H^6\ (AzO^4)^2$, se forme lorsque l'on chauffe simplement au bain-marie le propylpseudonitrol, ou qu'on oxyde ce corps par l'acide chromique.

Il se présente sous forme de cristaux blancs, transparents, semblables au camphre, fondant à 53°, bouillant à 185°,5, très volatils, même à la température

1. O. Meyer et Chojnacki, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. V, p. 1034. — Meyer et Tscherniak, même recueil, t. VII, p. 712.

ordinaire. Il est soluble dans l'alcool et dans l'éther, insoluble dans la potasse. L'étain et l'acide chlorhydrique le transforment en acétone et en hydroxylamine.

Il est à noter que ce corps est neutre ; d'une façon plus générale, il en est ainsi de toutes les combinaisons nitrobromées et dinitrées des alcools secondaires, tandis que celles qui dérivent des alcools primaires sont des acides énergiques.

Le *propylpseudonitrol*, $C^6H^6Az^2O^6$, est isomère avec l'acide propylnitrolique.

On l'obtient en traitant par le nitrite de potassium une solution d'isonitropropane dans la potasse caustique et en acidulant ensuite par l'acide sulfurique étendu : la solution se colore en bleu foncé et le corps cherché se précipite sous forme d'une poudre blanche.

Le propylpseudonitrol est soluble dans l'alcool, dans le chloroforme, surtout à chaud, avec une coloration bleue ; par évaporation, il se dépose sous forme de cristaux incolores, brillants, transparents, qui fondent à 76° en donnant un liquide bleu. A une température un peu plus élevée, il se décompose, dégage des vapeurs rutilantes, avec formation d'isopropane dinitré.

Il est insoluble dans l'eau, dans les alcalis et dans les acides. Dissout dans l'acide acétique cristallisable ; l'acide chromique l'oxyde et le transforme en isopropane dinitré ; dans cette réaction, il se forme en même temps de l'acétone.

La coloration bleue des solutions est ici caractéristique ; elle a été utilisée pour faire la diagnose des alcools. En effet, les *alcools primaires* fournissent des acides nitroliques dont les solutions sont *rouges*, tandis que les pseudonitroles des *alcools secondaires* donnent des solutions *d'un bleu foncé.*

Pour reconnaître si un alcool est primaire ou secondaire, il suffit donc de préparer sa combinaison nitrée, puis de la traiter successivement par un alcali, le nitrite de potassium et l'acide sulfurique.

PROPYLÈNE.

C^6H^6.

Syn. : *Tritylène.*

HISTORIQUE.

Le propylène a été entrevu par Reynolds en 1851 dans la décomposition pyrogénée de l'alcool amylique ; mais il n'a été préparé à l'état de pureté que par Berthelot et de Luca, en faisant réagir le mercure et l'acide chlorhydrique sur le propylène iodé.

Ses produits de substitution et d'addition ont été étudiés par plusieurs chimistes, notamment par MM. Cahours, Reboul, Friedel et Silva.

M. Berthelot en a fait la synthèse ; il a examiné ses produits d'oxydation, établi sa transformation en alcool et éthers isopropyliques ; enfin, il a précisé les liens qui rattachaient ce carbure à la glycérine.

La théorie indique qu'il peut exister plusieurs propylènes, notamment le *triméthylène* ou propylène normal,

$$C^6H^6 = (C^2H^2)^3.$$

Ce corps est inconnu.

A la vérité, on a préparé un *bromure de triméthylène*,

$$Br^2(C^2H^2)^3,$$

mais ce corps, attaqué par le sodium, fournit du propylène ordinaire, comme le prouve l'examen de son bromure (Reboul et Bourgoin).

Le dédoublement en éthylène et en acide carbonique de l'acide succinique, pouvait faire espérer que l'homologue supérieur de cet acide, l'acide pyrotartrique normal, fournirait de l'acide carbonique et du triméthylène. Il n'en est rien : l'étude attentive des produits que donne l'électrolyse de l'acide pyrotartrique normal montre, en effet, qu'à aucun moment une solution plus ou moins alcaline de pyrotartrate de potassium normal ne donne ni triméthylène, ni aucun carbure absorbable par le brome, l'acide normal se comportant dans ces circonstances comme l'acide ordinaire (Bourgoin et Reboul).

On n'est pas plus heureux lorsque l'on cherche à régénérer le triméthylène de son bromure par l'hydrogène naissant. En effet, le bromure de propylène ordinaire en solution alcoolique, traité par le zinc et l'acide chlorhydrique, donne du propylène ordinaire; la réaction est même si vive qu'il convient de refroidir le vase et de n'ajouter l'hydracide que par petites portions (Linnemann). Rien de semblable n'a lieu avec le bromure de triméthylène : en maintenant le mélange dans l'eau chaude, il ne se dégage que de l'hydrogène (Reboul et Bourgoin).

PRÉPARATION.

M. Berthelot a obtenu synthétiquement le propylène par la condensation du formène libre chauffé au rouge, et aussi par la condensation de ce gaz à l'état naissant dans la distillation des formiates et des acétates :

$$3(C^2H^4 - H^2) = C^6H^6.$$

Le propylène peut d'ailleurs prendre naissance, en même temps que d'autres carbures saturés, lorsque l'on distille un grand nombre de substances organiques, soit seules, soit mélangées à de la chaux sodée; par exemple, lorsque l'on fait passer de l'alcool amylique ou des vapeurs d'acide valérianique dans un tube chauffé au rouge, lorsque l'on distille de l'acide oléique avec de la chaux, ou du sucre mélangé avec son poids de chaux sodée, etc. D'après Dusart, on l'obtient également en chauffant un mélange intime d'un mélange à équivalents égaux d'acétate de potassium et d'oxalate de chaux.

Le propylène prend encore naissance : en faisant réagir le zinc-éthyle sur le tétrachlorure de carbone (Rieth et Beilstein), ou sur le bromoforme (Alexyeff et Beilstein); en attaquant le méthylchloracétol par le sodium (Friedel et Ladenburg); en traitant l'alcool isopropylique par l'acide sulfurique ou mieux par le chlorure

de zinc (Friedel et Silva) ; mais, dans cette dernière réaction, il est accompagné d'oxyde d'isopopyle et de carbures polypropyléniques.

La meilleure méthode de préparation est celle qui a été indiquée par Berthelot et de Luca.

Ces savants ont d'abord essayé d'attaquer l'éther allyliodhydrique (propyène iodé) par l'acide sulfurique; dans cette réaction, il ne se dégage qu'une petite quantité de gaz, car l'action est si énergique que le produit se charbonne en partie.

Pour rendre l'opération régulière, il faut remplacer l'acide sulfurique par l'acide chlorhydrique et faire intervenir le mercure. On chauffe doucement dans une fiole un mélange de trois parties d'éther allyliodhydrique, 5 p. d'acide chlorhydrique fumant et 15 p. de mercure :

$$C^6H^4(HI) + 2Hg^2 + HCl = C^6H^6 + Hg^2I + Hg^2Cl.$$

Dès que la réaction commence, elle continue d'elle-même, jusqu'à destruction complète de l'éther; on recueille alors, en propylène, les 9/10 de la quantité indiquée par la théorie.

Le gaz est lavé à la potasse, puis recueilli sur l'eau ou sur le mercure.

On obtient également un bon résultat en chauffant au bain-marie un mélange d'éther isopropyliodhydrique et de potasse caustique :

$$C^6H^7I + KHO^2 = IK + H^2O^2 + C^6H^6.$$

Claus a proposé de prendre pour point de départ la glycérine ou l'un de ses dérivés chlorés.

En effet, lorsque l'on traite la dichlorhydrine ou la diiodhydrine glycérique par la poudre de zinc, il se dégage, sous l'influence de la chaleur, un mélange de propylène et d'hydrogène.

La glycérine pure se comporte de même : mélangée avec du zinc pulvérulent, et en quantité suffisante pour former une bouillie épaisse, elle donne à la distillation sèche un mélange gazeux contenant environ la moitié de son volume de propylène, que l'on peut isoler à l'état de bromure.

D'après l'auteur, avec 100 grammes de glycérine épaisse, on peut obtenir 35 à 40 litres de gaz contenant 18 à 20 litres de propylène.

Enfin, J. A, Lebel a conseillé de décomposer l'alcool propylique de fermentation en le faisant tomber goutte à goutte sur du chlorure de zinc maintenu en fusion dans une bouteille à mercure. Les gaz traversent des appareils laveurs contenant de l'acide sulfurique étendu pour retenir le diméthyléthylène provenant d'un peu d'alcool butylique, puis passent finalement dans du brome. Les bromures bruts, soumis à la distillation fractionnée, donnent un poids de bromure de propylène égal à celui de l'alcool propylique employé.

PROPRIÉTÉS.

Le propylène est un gaz incolore, ayant une odeur alliacée, susceptible de se liquéfier sous une pression d'une quinzaine d'atmosphères.

100 volumes d'eau dissolvent, d'après de Thann :

A zéro.	44 volumes de propylène
5°	35 » »
10°	28 » »
15°	23 » »
20°	22 » »

L'acide acétique cristallisable en dissout 5 fois son volume, et l'alcool absolu jusqu'à 15 volumes; il est également soluble dans le chlorure cuivreux, mais moins que l'éthylène.

Il brûle avec une flamme éclairante, légèrement fuligineuse, et sa combustion dégage 507 calories.

Mêlé avec 4 volumes 1/2 d'oxygène, on l'enflamme aisément; il produit alors une violente détonation en formant 3 volumes d'acide carbonique et 3 volumes de vapeur d'eau :

$$\underbrace{C^6H^6}_{4\ vol.} + \underbrace{9O^2}_{18\ vol.} = \underbrace{3C^2O^4}_{12\ vol.} + \underbrace{3H^2O^2}_{12\ vol.}$$

Soumis à l'action de l'hydrogène naissant, par exemple à l'action de l'acide iodhydrique à 180°, il se change en hydrure de propylène :

$$C^6H^6 + H^2 = C^6H^8.$$

L'acide chromique l'oxyde pour donner, soit un mélange d'aldéhyde propylique et d'acétone,

$$C^6H^6 + O^2 = C^6H^6O^2,$$

soit de l'acide propionique (Berthelot) :

$$C^6H^6 + O^4 = C^6H^6O^4.$$

Avec le permanganate de potassium, l'oxydation est plus profonde et il se forme de l'acide malonique :

$$C^6H^6 + 5O^2 = C^6H^4O^8 + H^2O^2.$$

On voit que ces oxydations sont parallèles à celles que l'éthylène éprouve dans des circonstances analogues.

Le propylène se combine directement avec le chlore et le brome, à la manière de l'éthylène, et même avec plus de facilité. Il se combine également au chlorure d'iode et à l'iode, pour former les chlorure, bromure, chloroiodure, iodure propyléniques. Avec les hydracides, il engendre directement des éthers isopropyliques :

Un chlorhydrate.	$C^6H^6(HCl)$
Un bromhydrate.	$C^6H^6(BrH)$
Un iodhydrate.	$C^6H^6(HI)$

L'acide sulfurique concentré l'attaque très rapidement, d'où résulte un *acide propylsulfurique*, $C^6H^6(S^2H^2O^8)$ que l'on peut changer en *hydrate de propylène* ou *alcool isopropylique*, $C^6H^6(H^2O^2)$.

DÉRIVÉS CHLORÉS.

1. Chlorure de propylène.

$$C^6H^6Cl^2.$$

On a vu que le chlorure de propylène ordinaire prend naissance par l'action directe du chlore sur l'hydrure de propylène (Schorlemmer) ; il se forme encore plus facilement par l'action du chlore sur le propylène.

Le chlorure d'isopropyle, attaqué par le chlore au soleil, se transforme en chlorure de propylène et en méthylchloracétol, ce dernier dominant dans le mélange ; on peut remplacer le chlore par le chlorure d'iode, mais la réaction n'a plus lieu qu'en tubes scellés, à 120° :

$$C^6H^7(HCl) + 2ClI = C^6H^6Cl^2 + HCl + I^2.$$

Il ne se forme ici que du chlorure de propylène ordinaire, fait important qui démontre que le chlorure d'iode, tout en se comportant comme un agent chlorurant, agit cependant autrement que le chlore libre : il est probable que le réactif a d'abord pour effet de former un composé iodé, avec dégagement d'acide chlorhydrique, et que le produit iodé est ensuite transformé en dérivé chloré, mécanisme qui permet de se rendre compte de la différence d'action du chlorure d'iode et du chlore libre (Friedel et Silva).

Le chlorure de propylène prend également naissance lorsque l'on chauffe à 100°, en tubes scellés, le chlorure d'allyle avec l'acide chlorhydrique concentré :

$$C^6H^5Cl + HCl = C^6H^6Cl^2.$$

Le chlorure de propylène est un liquide incolore qui bout à 96°,8. Sa densité est égale à 1,155 à la température de 25° (Friedel et Silva), à 1,584 à zéro.

Chauffé en vase clos à 200-220°, il donne à la fois de l'acétone et de l'aldéhyde propylique. Traité par la potasse alcoolique, il fournit le même propylène chloré que le méthylchloracétol (Friedel).

Il est isomère :

1° Avec *le chlorure d'acétone* ou *méthylchloracétol* qui bout à 69°,7, qui a pour densité 1,827 à 16°, et que l'on obtient par l'action du chlorure de phosphore sur l'acétone (Friedel) ;

2° Avec le *chlorure de propylidène* ou *chloropropylol*, liquide ayant une odeur d'oignon, bouillant à 85-87°, ayant pour densité 1,143 à 10°, et qui se prépare au moyen du chlorure de phosphore et de l'aldéhyde propylique (Reboul) ;

3° Avec le *chlorure de propylène normal*, le véritable homologue de la liqueur des Hollandais (Reboul) ; d'où le nom de *chlorure de triméthylène* qui lui a encore été donné.

On obtient ce dernier corps en chauffant en vase clos à 160°, pendant 15 heures, le bromure de propylène normal avec le sublimé corrosif. A l'ouverture des tubes, il se sépare à peine quelques fumées d'acide chlorhydrique ; on distille au bain

d'huile et on rectifie de nouveau le produit distillé qui prend naissance d'après l'équation suivante :

$$C^6H^6Br^2 + 2HgCl = 2HgBr + C^6H^6Cl^2.$$

Le chlorure de propylène normal est un liquide à odeur éthérée, suave, qui rappelle celle de la liqueur des Hollandais ; il bout à 119°, c'est-à-dire à 20° au-dessus du chlorure d'éthylène, conformément à la loi qui règle les points d'ébullition des corps homologues. La densité à 15° est égale à 1,201.

La potasse alcoolique lui enlève de l'acide chlorhydrique et le transforme en chlorure d'allyle qui, au contact de l'alcool, se change à son tour en éther éthylallylique.

En résumé, il existe 4 corps répondant à la formule

$$C^6H^6Cl^2.$$

Dans la théorie atomique, on représente ces isomères par les formules rationnelles suivantes (C = 12) :

γ	δ	β	α
CH^2Cl	CH^3	CH^3	CH^3
CH^2	$CHCl$	CH^2	CCl^2
CH^2Cl	CH^2Cl	$CHCl^2$	CH^3
Chlorure de propylène normal	Chlorure de propylène ordinaire	Chlorure de propylidène (chloropropylol)	Méthylchloracétol (chlorure d'acétone)
177°	96°,8	85-87°	69°,7

II. Chlorures de propylène chlorés.

Lorsque l'on expose le chlorure de propylène au soleil, en présence du chlore, il se forme simultanément deux isomères : l'un est le *méthylchloracétol chloré*, corps qui bout à 125° et qui est identique avec celui qui résulte de l'action du chlore sur le méthylchloracétol ou avec celui qui provient de la fixation du chlore sur le propylène chloré ; l'autre qui bout à 157°, dont la densité est égale à 1,402 à zéro et à 1,872 à 25°.

La réaction est d'ailleurs complexe, car il se produit en outre des chlorures supérieurs, notamment un corps qui cristallise en fines aiguilles (Friedel et Silva).

Attaqué par le chlorure d'iode sec, à la température de 140°, le chlorure de propylène donne un peu de l'isomère qui bout vers 137° et surtout un trichlorure bouillant à 158° et qui est identique avec la trichlorhydrine.

Afin de mettre ce point important hors de doute, Friedel et Silva ont pris pour point de départ, non l'iodure d'allyle qui est un dérivé de la glycérine, mais l'alcool isopropylique. On chauffe au bain-marie cet alcool avec du chlorure de zinc ; il se dégage régulièrement du propylène que l'on fait absorber par une solution concentrée de chlorure d'iode ; le produit de la réaction est le chloroiodure de propylène, décrit par Maxwell Simpson. En faisant réagir le chlore sur ce

composé, en présence de l'eau, l'iode est déplacé, il se forme du chlorure de propylène que l'on rectifie et que l'on chauffe en tubes scellés, à 140°, avec du protochlorure d'iode sec.

La presque totalité du produit de cette réaction qui passe entre 150 et 160°, est surtout constitué par de la trichlorhydrine; en effet, ce liquide, saponifié par l'eau à 180°, selon la méthode de M. Berthelot, se transforme en glycérine.

Ainsi, en partant de l'acétone, puis en passant successivement par l'acool isopropylique, par le propylène et par le chlorure de propylène, on arrive à la glycérine, et, par suite, à l'éther allyliodhydrique.

Ces expériences sont importantes, car elles démontrent définitivement l'identité des propylènes préparés par différentes méthodes.

Dans l'attaque du chlorure de propylène par le chlorure d'iode, il se forme des produits qui distillent au-dessus de 160°, jusqu'à 220° et au-dessus. Ces produits constituent évidemment des corps plus chlorés que la trichlorhydrine, notamment du chlorure de propylène bichloré. On retombe sans doute alors sur les mêmes corps que ceux qui dérivent de la chloruration directe de l'hydrure de propylène.

III. Propylènes chlorés.

1° *Propylènes monochlorés.*

C^6H^5Cl.

Trois corps répondent à cette formule : les propylènes chlorés α et β, l'éther allylchlorhydrique ou chlorure d'allyle.

Lorsque l'on traite le chlorure de propylène ordinaire par la potasse alcoolique, on obtient un mélange de deux composés très voisins, les propylènes chlorés α et β, dont les points d'ébullition ne diffèrent que par une dizaine de degrés. Le même mélange s'obtient encore avec le chlorobromure de propylène obtenu en faisant réagir à l'ébullition le bromure de propylène sur le sublimé corrosif, par la raison que le chlorobromure est lui-même un mélange de deux corps isomères très voisins.

On peut, d'ailleurs, effectuer la séparation des deux propylènes chlorés au moyen d'une solution saturée à froid d'acide bromhydrique qui attaque de préférence le propylène chloré α; il en résulte un chlorobromure qui reproduit aisément son générateur par la potasse alcoolique.

1° *Propylène chloré* α.

Il s'obtient seul, et plus facilement à l'état de pureté que par la méthode précédente, en attaquant le méthylchloracétol par la potasse alcoolique.

C'est un liquide très volatil qui bout à 25°, et dont la densité à zéro est égale à 0,93.

L'acide sulfurique le transforme en acétone (Oppenheim).

Il se combine facilement avec 2 équivalents de brome pour donner un bromure qui bout à 169-170°.

Lorsqu'on le soumet à l'action du chlore au soleil, il y a également fixation de deux équivalents de chlore, production d'un chlorure qui bout à 127° et qui est

identique avec le méthylchloracétol chloré, isomérique par conséquent avec la trichlorhydrine.

Avec l'acide bromhydrique, il forme un chlorobromure bouillant à 93°.

Soumis à l'action de la potasse alcoolique, vers 120°, il perd un équivalent d'acide chlorhydrique et se transforme en allylène (Friedel) :

$$C^6H^5Cl - HCl = C^6H^4.$$

2° *Propylène chloré* β.

Il s'obtient seul lorsque l'on chauffe le chlorure de propylidène (β) vers 100°, pendant 4 ou 5 heures, avec une solution alcoolique de potasse : l'élimination d'une seule molécule d'acide chlorhydrique a lieu d'après l'équation suivante,

$$C^6H^6Cl^2 + KHO^2 = KCl + H^2O^2 + C^6H^5Cl.$$

On distille au bain-marie et on reçoit le produit distillé dans un récipient fortement refroidi ; on précipite par l'eau et on sépare, par distillation fractionnée, un peu de chlorure β qui a échappé à l'action de la potasse. Il prend encore naissance lorsqu'on attaque le chlorure de propylidène par l'acétate de potassium en solution alcoolique, car il ne se forme point ici de diacétate correspondant, le sel agissant ici comme l'alcali et fournissant du propylène chloré β, en même temps que du chlorure de potassium, de l'acide acétique et de l'éther acétique.

Le propylène chloré β bout à 35°. C'est un liquide très mobile, un peu plus léger que l'eau, ayant une odeur analogue à celle de son isomère α ; il brûle avec une flamme colorée en vert sur les bords, à la manière des composés chlorés volatils.

Il se combine au brome, mais moins énergiquement que le précédent, d'où résulte un bromure qui bout à 177°.

Avec l'acide bromhydrique, on obtient un chlorobromure, bouillant vers 110°, et mélangé d'une petite quantité d'un autre chlorobromure qui distille à une dizaine de degrés au-dessus.

Comme son isomère, lorsqu'on le chauffe à 150° avec de la potasse alcoolique, il perd tout son chlore à l'état d'acide chlorhydrique et se transforme en allylène.

En résumé les chlorures de propylène α et β perdent chacun, sous l'influence de la potasse alcoolique, une molécule d'acide chlorhydrique, d'où résultent deux propylènes chlorés isomériques α et β ; par contre, le chlorure de propylène ordinaire (δ) donne un mélange de ces deux dérivés, dans lequel domine le premier.

Enfin, ces deux propylènes chlorés sont isomériques avec l'éther allylchlorhydrique ou chlorure d'allyle, corps qui bout à 46° et qui se prépare au moyen de l'alcool allylique et de l'acide chlorhydrique ou du chlorure de phosphore.

En se reportant aux formules atomiques des chlorures de propylène, on peut exprimer l'isomérie des chlorures de propylènes chlorés, et celle du chlorure d'allyle au moyen des formules rationnelles suivantes (C = 12) :

Propylène chloré α	Propylène chloré β	Chlorure d'allyle
CH^3	CH^3	CH^2Cl
$\vert$	$\vert$	$\vert$
CCl	CH	CH
$\Vert$	$\Vert$	$\Vert$
CH^2	$CHCl$	CH^2
25°	35°	46°

2° *Propylènes bichlorés.*

$C^6H^4Cl^2$

On connaît trois corps répondant à cette formule et que, dans la théorie atomique, on représente par les formules suivantes :

I	II	III
CHCl	CH^2	CHCl
‖	‖	‖
CCl	CCl	CH
|	|	|
CH^3	CH^2Cl	CH^2Cl
bout à 75°	à 94°	106°

Ces trois composés sont isomériques avec le chlorure dérivé de l'acroléine par l'action du perchlorure de phosphore ; ce corps bout à 84° et a pour densité 1,17 (Geuther).

Le *propylène bichloré* bouillant à 75° se produit par l'action du chlore à l'ombre sur le propylène chloré, probablement le composé α. On l'obtient également en faisant réagir la potasse alcoolique, à 180°, sur le méthylchloracétal chloré.

Il se combine au brome, mais moins facilement que le suivant, en donnant naissance à un bromure qui bout vers 190°, en se décomposant partiellement.

Le *propylène bichloré* bouillant à 94° se forme dans les mêmes circonstances que le précédent, sans doute aux dépens du propylène chloré β, et en outre par l'action de la potasse sur la trichlorhydrine.

Il se combine énergiquement au brome un formant en bromure très stable qui bout à 205°. Il fixe aisément l'acide chlorhydrique à chaud, ce qui donne du méthylchloracétal chloré.

Traité par l'acide sulfurique, il se change en acétone monochlorée (Henry).

La potasse alcoolique le transforme en un éther chloré qui bout à 110° et dont la densité à zéro est égale à 1,011.

Le *propylène bichloré* bouillant à 106° n'est autre chose que le *glycide chlorhydrique*. Il prend naissance dans l'action de la potasse sur la trichlorhydrine, mais mélangé au précédent :

$$C^6H^2(HCl)^3 + KHO^2 = KCl + H^2O^2 + C^6H^2(HCl)(HCl).$$

On l'obtient seul en attaquant la dichlorhydrine pure par l'anhydride phosphorique :

$$C^6H^6Cl^2O^2 - H^2O^2 = C^6H^4Cl^2 = C^6H^2(HCl)(HCl).$$

L'isomère de la dichlorhydrine, le chlorure d'alcool allylique

$$C^6H^6O^2, Cl^2,$$

n'en fournit pas dans les mêmes circonstances (Friedel et Silva).

Il ne se combine pas à l'acide chlorhydrique, mais il donne un éther chloré bouillant à 120-125°, ayant pour densité à zéro 1,021, et qui paraît identique avec

celui qui a été obtenu par Henry en fixant deux équivalents de chlore sur l'oxyde d'éthylallyle et en traitant le produit par la potasse alcoolique. Il fixe également deux équivalents de brome pour constituer un bromure qui distille vers 250°, en se décomposant en partie.

Enfin, il se combine également au chlore pour former le composé

$$C^6H^2 (HCl) (HCl) (Cl^2),$$

qui a été décrit par Fittig et Pfeiffer sous le nom de *tétrachloro-glycide* ; ce corps, qui bout à 164°, dissous dans les hydrocarbures, est violemment attaqué par le sodium, avec dégagement d'allylène et de propylène.

En résumé les trois corps précédents se distinguent nettement par leurs points d'ébullition ; ils fournissent tous trois, avec la potasse alcoolique, des éthers chlorés, non saturés, et finalement de l'éther propargylique.

Leur étude n'est pas complète et mériterait d'être reprise en mettant à profit la méthode suivie par M. Reboul dans l'étude des dérivés bromés.

3° *Propylènes trichlorés*

$$C^6H^3Cl^3.$$

En décomposant le chloral crotonique par la potasse caustique, Pinner a obtenu un mélange de deux corps dont l'un n'est autre chose que l'allylène dichloré, tandis que l'autre possède la composition d'un propylène trichloré.

Le propylène trichloré est un liquide à odeur agréable, bouillant à 138-140°. Il n'a pas encore été obtenu à l'état de pureté.

La potasse alcoolique lui enlève une molécule d'acide chlorhydrique et le transforme en dichlorallylène :

$$C^6H^3Cl^3 - HCl = C^6H^2Cl^2$$

Le brome s'y combine directement pour former un bromure ayant pour formule $C^6H^3Cl^3Br^2$.

En traitant l'acétone bichlorée par le perchlorure de phosphore, on obtient un composé bouillant à 153°, $C^6H^4Cl^4$, qui a été appelé *chlorure de chloracétone* et qui n'est autre chose que le *métylchloracétal* bichloré :

$$C^6H^4Cl^2O^2 + PhCl^5 = PhCl^3O^2 + C^6H^4Cl^2,Cl^2.$$

La potasse alcoolique le transforme en un liquide bouillant à 115-116° et répondant à la formule $C^6H^3Cl^3$:

$$C^6H^4Cl^4 + KHO^2 = KCl + H^2O^2 + C^6H^3Cl^3.$$

Ce corps, qui a pour densité 1,387 à 14°, est *l'isotrichloropropylène*. Le chlore, au soleil, s'y combine et le transforme en un composé solide, $C^6H^3Cl^5$, qui paraît identique avec celui qui se forme, dans des circonstances analogues, aux dépens du méthylchloracétal (Borsche et Fittig).

DÉRIVÉS BROMÉS.

I. Bromures de propylène.

$C^6H^6Br^2$.

Quatre corps répondent à cette formule. Ils ont été successivement décrits par plusieurs chimistes, notamment par Linnemann, Reboul, Géromont.

Dans la théorie atomique, on représente ces isomères ainsi qu'il suit :

α	β	γ	δ
CH^3	CH^3	CH^3	CH^2Br
CBr^2	CH^2	$CHBr$	CH^2
CH^3	$CHBr^2$	$CHBr$	CH^2Br
bout à 114-114°5	131-135°	143°	163-165°

On les obtient, soit par l'action directe du brome sur le propylène, soit par celle du perbromure de phosphore sur l'acétone ou l'aldéhyde propylique, méthode qui ne donne qu'un seul dérivé; soit par l'union directe des hydracides avec les propylènes bromés. Ces dernières combinaisons s'effectuent facilement; mais, le plus souvent, elles donnent lieu à la formation de deux isomères que l'on peut séparer par distillation fractionnée, les proportions relatives de ces deux isomères étant fonction de la température et de la concentration de l'hydracide (Reboul).

C'est ainsi que le bromure d'allyle s'unit à l'acide bromhydrique pour former simultanément du bromure ordinaire et du bromure de propylène normal ; que le propylène bromé β, dans les mêmes circonstances, donne du bromure ordinaire et du bromure β.

Parfois, au contraire, l'addition de l'acide bromhydrique n'engendre qu'un seul dérivé : tel est le cas du bromhydrate d'allylène qui ne donne que du méthylbromacétal.

1° *Bromure de propylène α.*

Syn.) : *Méthylbromacétol. — Dibromhydrate d'allylène. — Bromhydrate de propylène bromé.*

Ce composé a été obtenu par Linnemann, en petite quantité et à l'état impur, en traitant le perbromure de phosphore par l'acétone.

Dans cette réaction, il se forme des produits très colorés, irritant fortement les yeux, et dont on ne retire à la distillation qu'une faible portion d'un corps bouillant vers 115°.

Friedel et Ladenburg ont employé la même méthode, mais en remplaçant le perbromure par le chlorobromure de phosphore. On sépare ainsi un liquide bouillant à 113-116°, qui est un peu plus pur que le précédent.

M. Reboul l'a préparé à l'état de pureté au moyen des deux méthodes suivantes :

par la combinaison directe de l'allylène ou du propylène bromé avec l'acide bromhydrique.

En effet, l'allylène s'unit directement à froid avec une solution saturée d'acide bromhydrique, employée en grand excès. Il se sépare un liquide lourd qui est le corps cherché, mélangé toutefois avec une petite quantité de bromhydrate d'allylène. Il est d'ailleurs facile de se débarrasser de ce dernier, qui bout à une température plus basse.

D'autre part, le propylène bromé α se combine également avec facilité à l'acide bromhydrique pour donner le même corps.

On peut aussi avoir recours au propylène bromé ordinaire, qui est un mélange des deux propylènes bromés α et β et séparer ces deux isomères en s'appuyant sur ce fait, qu'une dissolution saturée d'acide bromhydrique concentrée se combine bien plus aisément avec le premier qu'avec le second, de manière à former un bromure très stable (Reboul).

Le méthylbromacétol est un liquide incolore, d'une odeur moins suave que celle du bromure ordinaire. Il bout à 114-114°5 sous la pression de 0,74 ; sa densité à zéro est égale à 1,875.

Il correspond au méthylchloracétol, car le benzoate d'argent donne avec lui les mêmes cristaux clinorhombiques de méthylbenzacétol, découverts par Oppenheim.

Chauffé avec deux molécules d'acétate de potassium en solution alcoolique, il donne du propylène monobromé α, du bromure de potassium et de l'acide acétique qui se transforme partiellement au contact de l'alcool en éther acétique :

$$C^6H^6Br^2 + C^4H^3KO^4 = C^6H^5Br + BrK + C^4H^4O^4.$$

Traité par la potasse alcoolique, il fournit également le propylène bromé α, par perte d'acide bromhydrique ;

$$C^6H^6Br^2 + KHO^2 = KBr + H^2O^2 + C^6H^5Br ;$$

par une action plus prolongée de l'alcali, on obtient de l'allylène :

$$C^6H^5Br - HBr = C^6H^4$$

2° *Bromure de propylène* β.

Syn. : *Bromure de propylidène.*

Il correspond au chlorure que M. Reboul a préparé en faisant réagir le perchlorure de phosphore sur l'aldéhyde propylique.

Toutefois, l'action du perbromure sur ce dernier corps est beaucoup moins nette : en ajoutant goutte à goute un équivalent de perbromure de phosphore à un équivalent d'aldéhyde propylique, il se dégage de l'acide bromhydrique en abondance, et, à la distillation, le produit commence à se colorer dès le début, en laissant dans la cornue un résidu charbonneux, ce qui indique une décomposition profonde.

Quoiqu'il en soit, le liquide condensé, débarrassé par l'eau froide de l'oxybromure qu'il renferme, puis lavé successivement avec une dissolution diluée d'alcali et avec de l'eau pure, représente le bromure de propylidène, bouillant probablement vers 131-135°.

En attaquant le propylène β par l'acide bromhydrique, on devrait arriver au même résultat; mais l'expérience démontre qu'il se forme alors un liquide qui contient une notable quantité de bromure ordinaire qu'il est difficile de séparer par distillation fractionnée. Le résultat reste le même, soit que l'on opère à froid avec une dissolution très concentrée d'acide bromhydrique, soit que l'on chauffe le mélange à 100°, à cela près que, dans ce dernier cas, la combinaison est plus rapide et que le bromure ordinaire se forme en plus grande abondance (Reboul).

3° *Bromure de propylène* γ.

Syn. : *Bromure de propylène ordinaire.*

Il s'obtient en combinant directement le propylène avec le brome.

On vient de voir qu'il prend également naissance dans la réaction de l'acide bromhydrique sur le propylène bromé.

Il se forme également, mélangé au bromure de propylène normal, dans l'action du même hydracide sur le bromure d'allyle (Géromont, Reboul).

Enfin, Linnemann l'a obtenu au moyen du brome et du bromure d'isopropyle; le bromure de propyle conduit au même résultat.

C'est un liquide limpide, doué d'une odeur agréable, bouillant à 142-143°, ayant pour densité 1,941 à la température de 17°.

Traité par la potasse alcoolique, il perd une molécule d'acide bromhydrique et se transforme en propylène bromé bouillant à 54°, lequel se change à son tour en allylène sous l'influence de l'alcool sodé, à la température du bain-marie (Sawitsch).

Attaqué par l'acétate d'argent, il se transforme en diacétate de propylène (Wurtz).

Chauffé avec le benzoate d'argent, il fournit un éther benzoïque non cristallisable (Friedel et Silva).

Additionné de bromure d'éthylène, en proportions équivalentes, il constitue un mélange qui bout à 134° et qu'il est à peu près impossible de séparer par distillation fractionnée, mais dont on peut enlever le bromure éthylique par l'acétate de potassium (Bauer).

4° *Bromure de propylène* δ.

Syn. : *Bromure de triméthylène.* — *Bromhydrate de bromure d'allyle.* — *Bromure de propylène normal.*

Ce corps, qui a été obtenu simultanément par Géromont et par M. Reboul, est le véritable homologue supérieur du bromure d'éthylène.

En fixant de l'acide bromhydrique sur le bromure d'allyle, on obtient un mélange de bromure ordinaire et de bromure normal.

Les proportions relatives de ces deux corps varient avec le degré de concentration de l'acide, et aussi avec la température et la durée du contact, la quantité de bromure qui prend naissance étant d'autant plus grande que l'acide est moins concentré et que la température est plus élevée. Voici, d'ailleurs, le procédé auquel M. Reboul s'est définitivement arrêté :

« Dans une série de ballons en verre épais, on introduit un volume de bromure

d'allyle et 3 vol. $\frac{1}{2}$ de solution aqueuse d'acide bromhydrique saturée à + 10°. Les ballons, préalablement scellés à la lampe, sont portés rapidement à la température de 100° dans un bain d'eau où on les laisse séjourner, quand elle est en ébullition, pendant quinze à vingt minutes. Ils sont alors retirés et ouverts dès qu'ils sont refroidis. L'huile colorée dont la densité est voisine de celle de l'acide restant, et qui tantôt surnage, tantôt au contraire gagne le fond, est séparée, puis distillée après lavage et dessiccation. Il passe d'abord du bromure d'allyle inaltéré, puis le thermomètre s'élève de plus en plus vite jusque vers 140-145°. On change alors de récipient et l'on recueille tout ce qui passe jusqu'à 175°. En soumettant ce dernier produit, 140-175°, à quelques distillations fractionnées, on isole aisément le bromure de propylène normal qui passe vers 164-165°[1]. »

Le bromure de propylène normal est un liquide d'une odeur éthérée, agréable, bouillant à 164-165°, ayant pour densité 1,9839 à la température de + 13°,5.

Au contact de la potasse alcoolique, il reproduit son générateur, qui se transforme lui-même en éther éthylallylique, la réaction s'effectuant en deux temps conformément aux équations suivantes :

$$C^6H^6Br^2 - HBr = C^6H^5Br.$$

$$\underbrace{C^6H^5Br}_{\text{Bromure d'allyle.}} + KHO^2 + C^4H^6O^2 = KBr + H^2O^2 + \underbrace{C^4H^4(C^6H^6O^2)}_{\text{Éther éthylallylique.}}$$

Traité de la même manière par le cyanure de potassium, il se transforme en dicyanure de propylène, lequel, à son tour, se convertit aisément en acide pyrotartrique normal (Reboul).

II. Propylènes bromés.

$C^6H^5Br.$

Il existe deux bromures de propylènes bromés, α et β, qui répondent à la formule C^6H^5Br, et qui sont isomériques avec le bromure d'allyle.

Dans la théorie atomique, on admet les formules suivantes (C = 12) :

α bout à 47-48°	β — 59°5-66°	Bromure d'allyle 70-71°.
CH^3	CH^3	CH^2Br
|	|	|
CBr	CH	CH
‖	‖	‖
CH^2	CHBr	CH^2

Les deux premiers ont été confondus à l'origine et décrits sous le nom de *propylène monobromé*; ils ont été isolés et nettement caractérisés par M. Reboul.

1° *Propylène bromé* α.

Syn. : *Monobromhydrate d'allylène.*

Il s'obtient par la combinaison directe de l'acide bromhydrique avec l'allylène.

1. *Annales de Physique et de Chimie*, t. XIV, p. 475, 1878.

Dans cette réaction, il se forme simultanément du monobromhydrate et du dibromhydrate d'allylène ou méthylbromacétol; celui-ci bouillant à 114°,5, et celui-là vers 47-48°, la séparation est aisée par distillations fractionnées.

Toutefois, pour préparer le propylène bromé α, il vaut mieux prendre pour point de départ le méthylbromacétol et lui enlever une molécule d'acide bromhydrique par la potasse alcoolique, bien que cette élimination s'effectue plus difficilement qu'avec le bromure de propylène ordinaire. Il ne suffit pas en effet de faire tomber le bromure dans la potasse alcoolique bouillante, car la réaction est toujours incomplète, ni même de chauffer le mélange en vase clos à 100°, une partie du produit étant alors converti en allylène.

Pour éviter ce double écueil, M. Reboul conseille d'opérer ainsi qu'il suit :

« On chauffe à 100° pendant 5 ou 6 heures du bromure α, et en agitant de temps en temps, avec de l'éthylate de sodium contenant exactement la quantité de sodium nécessaire pour enlever la moitié du brome. En précipitant par l'eau le produit distillé, quelques rectifications de l'huile lavée et séchée permettent d'obtenir le propylène bromé α à l'état de pureté[1]. »

C'est un liquide très mobile, qui bout à 47-48° sous la pression de 0,742. Il a une odeur agréable, éthérée, non alliacée; sa densité à + 9° est égale à 1,39 et 1,362 à la température de + 20°. Il est insoluble dans l'eau.

Il se combine avec l'acide bromhydrique en solution concentrée pour reproduire son générateur :

$$C^6H^5Br + HBr = C^6H^6Br^2.$$

Si l'on opère à la température ordinaire, il faut employer 7 à 8 volumes d'hydracide en solution concentrée, et la combinaison est complète en moins de trois heures ; à la température de 100°, elle a lieu pour ainsi dire instantanément et l'on obtient le bromure α, sans traces sensibles de bromure ordinaire.

Il se combine également avec énergie au brome. Il est même nécessaire de refroidir ici le propylène bromé et de n'ajouter le brome que goutte à goutte. On obtient alors un corps saturé

$$C^6H^5Br + Br^2 = C^6H^5Br, Br^2,$$

qui est très stable, car il bout sans décomposition à 190-191°; sa densité à 12° est égale à 2,33 et à 2,349 à la température de 8°.

Enfin, la potasse alcoolique à 100° lui enlève tout son brome à l'état d'acide bromhydrique et le convertit en allylène :

$$C^6H^5Br - HBr = C^6H^4.$$

Sa transformation est très rapide lorsque l'on porte la température à 130-140°.

2° *Propylène bromé* β.

Ce corps s'obtiendrait sans doute à l'état de pureté, en enlevant, par la potasse alcoolique, une molécule d'acide bromhydrique au bromure de propyli-

1. Même recueil, loc. cit., p. 475.

dène (β) ; mais comme ce dernier est difficile à se procurer à l'état de pureté, M. Reboul a résolu le problème de la manière suivante :

Le bromure de propylène ordinaire (γ), par perte d'acide bromhydrique, donne le propylène bromé ordinaire, qui est un mélange des propylènes bromés α et β, circonstance qui explique les anomalies de ce liquide, autrefois considéré comme un composé défini, car son point d'ébullition est variable (50-60°) et il ne se transforme que *partiellement*, soit en acétone par l'action de l'acétate de mercure en présence de l'acide acétique cristallisable, soit en acétone monochlorée par l'acide hypochloreux et l'oxyde de mercure (Linnemann).

Les points d'ébullition des deux composés, qui constituent ce propylène bromé ordinaire, sont si rapprochés qu'il n'est pas possible d'effectuer leur séparation par la méthode des distillations fractionnées; mais on y parvient en s'appuyant sur ce double fait, que l'acide bromhydrique saturé se fixe très aisément sur le dérivé α, et difficilement sur son isomère, la première combinaison étant d'ailleurs très stable. En sacrifiant une partie du propylène bromé β, on peut donc parvenir à obtenir ce dernier à l'état de pureté.

A cet effet, on met le mélange en contact avec 5 ou 6 fois son volume d'acide bromhydrique en solution saturée à froid pour enlever α; on décante la couche surnageante et on la distille, après l'avoir lavée à l'eau et desséchée. On rectifie encore deux ou trois fois et on recueille ce qui passe à 59°,5 — 60°.

Le produit ainsi obtenu est un composé défini, d'une odeur moins forte que son isomère ; sa densité à + 19°,5 est égale à 1,428. Il bout à 59°,5-60° sous la pression de 0,74.

Avec l'acide bromhydrique, il fournit simultanément, comme on l'a déjà dit, le bromure ordinaire γ, et le bromure de propylidène β.

Traité à chaud par la potasse alcoolique, il perd tout son brome à l'état d'acide bromhydrique et se convertit en allylène.

Lorsqu'on le refroidit fortement, et qu'on y ajoute peu à peu du brome, la réaction est extrêmement lente; mais si l'on retire le tout du mélange réfrigérant, l'attaque a lieu à la température ordinaire et la décoloration est rapide; on recommence plusieurs fois cette manipulation, jusqu'à saturation complète. Après un lavage à l'eau alcaline et dessiccation sur le chlorure de calcium, on procède à la distillation et on obtient ainsi un liquide qui est le bromure de propylène bromé β,

$$C^6H^5Br.Br^2.$$

Ce corps bout à 200-201°, soit dix degrés au-dessus de son isomère α; sa densité à + 8° est égale à 2,356 à la température de 18°.

Il est facile, d'après ce qui précède, de se rendre compte du point d'ébullition que présente le bromure dérivé du propylène bromé ordinaire par la fixation de 2 équivalents de brome. En effet, ce point d'ébullition a été trouvé égal à 194 — 195° (Linnemann), à 194-196° (Reboul), chiffres intermédiaires entre 190° et 200°.

Ce fait est donc analogue à celui que l'on observe en traitant le propylène bichloré, bouillant à 74°, par l'acide bromhydrique, car on obtient simultanément deux dérivés isomères très différents, l'un bouillant à 146° (hydrure d'éthylène dichlorobromé), l'autre à la température de 176° (Dichlorhydrobromhydrure).

Lorsque l'on chauffe à 110-120° le bromure de propylène bromé, décrit par

Cahours et Wurtz, avec de l'acétate d'argent, on obtient, comme produit principal, du propylène dibromé :

$$C^6H^5Br,Br^2 + C^4H^3AgO^4 = AgBr + C^4H^4O^4 + C^6H^4Br^2.$$

Ce corps bout à 127°-131°; sa densité à 15° est égale à 1,98. Chauffé avec du sodium, il donne de l'allylène :

$$C^6H^4Br^2 + Na^2 = 2NaBr + C^6H^4.$$

D'après Linnemann, le bromure d'isopropyle donne par substitution deux corps qui répondent aux formules $C^6H^5Br^3$ et $C^6H^4Br^4$:

1° Le *bromure d'isopropyle dibromé*,

$$C^6H^5Br^2,Br$$

corps qui n'a pas été obtenu à l'état de pureté;

2° Le *bromure d'isopropyle tribromé*,

$$C^6H^4Br^3,Br$$

corps qui se prend en masse cristalline lorsqu'on l'a séparé du précédent qui est liquide. Il fond à 69° et n'est pas volatil sans décomposition. Il est isomérique avec le bromure de propylène bibromé (Cahours), le bromure du glycide dibromhydrique (Reboul), et le tétrabromure d'allylène (Oppenheim).

III. Chlorobromure de propylène.

La théorie en prévoit plusieurs : ceux qui correspondent aux chlorures et bromures α, β, δ qui ont été préparés par M. Reboul, ainsi que deux autres γ et γ', dérivés du chlorure γ et constituant le chlorobromure décrit antérieurement par Friedel et Silva.

Voici les formules rationnelles qui ont été adoptées par les atomistes pour représenter tous ces composés (C = 12) :

CH^3	CH^3	CH^3	CH^3	CH^2Cl
$CClBr$	CH^2	$CHCl$	$CHBr$	CH^2
CH^3	$CHClBr$	CH^2Br	CH^2Cl	CH^2Br
α	β	γ	γ'	δ

1° *Chlorobromure de propylène* α.

Ce composé, qui est intermédiaire entre le méthylchloracétol et le méthylbromacétol, s'obtient très facilement en traitant à froid le propylène chloré α par une solution concentrée d'acide bromhydrique :

$$C^6H^5Cl + HBr = C^6H^5Cl\ (HBr).$$

On remue de temps en temps le mélange et deux ou trois rectifications suffisent pour donner un produit d'une pureté parfaite.

Il bout à 93°-93°,5 moyenne des points d'ébullition du chlorure et du bromure correspondants (70° et 114°,5).

La densité à $+21^{\circ}$ est égale à 1,474.

La potasse alcoolique lui enlève d'abord son brome à l'état d'acide bromhydrique, de manière à reproduire le générateur, puis son chlore à l'état d'acide chlorhydrique, ce qui fournit de l'allylène :

$$C^6H^5Cl(HBr) + 2KHO^2 = KBr + KCl + 2H^2O^2 + C^6H^4.$$

A côté de ce chlorobromure viennent se placer :

1° *Le chloroiodure de propylène,*

$$C^6H^5Cl(HI),$$

qui résulte de la combinaison directe de l'acide iodhydrique avec le propylène chloré α, dérivé du méthylchloracétol ;

2° Le *bromoiodure de propylène,*

$$C^6H^5Br(HI),$$

qui se forme par la fixation du même hydracide sur le propylène bromé α.

Ces combinaisons sont faciles à préparer, car elles se forment à froid avec une dissolution très concentrée d'hydracide.

La première est peu stable, car elle se décompose partiellement à la distillation, même dans le vide. Elle réagit sur le benzoate d'argent, dès la température ordinaire, en fournissant un dibenzoate de propylène, $C^6H^4(C^{14}H^6O^4)^2$, qui cristallise en octaèdres clinorhombiques très brillants, et qui se dédouble sous l'influence de l'eau en acétone et en acide benzoïque :

$$C^6H^4(C^{14}H^6O^4)^2 + H^2O^2 = C^6H^6O^2 + 2C^{14}H^6O^4.$$

Le bromoiodure de propylène est un liquide ayant pour densité 2,2 à la température de 11°, bouillant à 147-148°, en se décomposant partiellement avec mise en liberté d'iode.

La potasse alcoolique le transforme en propylène bromé α, mais en même temps, il se sépare un peu d'acide bromhydrique, ce qui donne naissance à de l'iodhydrate d'allylène :

$$C^6H^5Br(HI) - HI = C^6H^5Br$$
$$C^6H^5Br(HI) - HBr = C^6H^4(HI).$$

2° *Chlorobromure de propylène β.*

On l'obtient à la manière du précédent, c'est-à-dire en fixant l'acide bromhydrique sur le propylène chloré β. Dans cette réaction, il ne se forme qu'une minime fraction d'un isomère dont on se débarrasse aisément par des distillations fractionnées. D'ailleurs, pour éviter cette formation en quantité notable, il suffit d'opérer à la température ordinaire, bien que la réaction soit alors assez lente.

Le même chlorobromure β prend également naissance dans l'attaque du propylène bromé ordinaire par l'acide chlorhydrique fumant, et dans celle de l'acide bromhydrique concentré sur le propylène chloré qui dérive du chlorobromure de Friedel et Silva, ce qui démontre encore, une fois de plus, que ce dernier corps est un mélange et non un composé défini.

Le chlorobromure de propylène β est un liquide incolore, ayant pour densité 1,59 à la température de 20; il bout à 110-112°.

La potasse lui enlève son brome à l'état de bromure de potassium et le convertit d'abord en propylène chloré β, puis en allylène.

3° *Chlorobromures de propylène γ et γ'.*

Par l'action du sublimé sur le bromure de propylène ordinaire, Friedel et Silva ont obtenu un chlorobromure bouillant à 119-121°. Ce corps ayant fourni par la potasse alcoolique du propylène chloré α, on a admis qu'il constituait un principe défini. En réalité, il se forme dans cette réaction un mélange de deux propylènes chlorés α et β, comme on peut le démontrer au moyen de l'acide bromhydrique concentré. Il en résulte que le liquide bouillant à 119-121° est un mélange de deux isomères γ et γ', bouillant à peu près à la même température.

4° *Chlorobromure de propylène δ.*

Syn. : *Chlorobromure de trimétylène. — Chlorobromure de propylène normal.*

On l'obtient par l'action de l'acide bromhydrique sur le bromure d'allyle. Bien que la réaction commence à froid, il est bon d'opérer en vase clos et de porter la température à 100° pendant 7 à 8 heures. On soumet ensuite le produit à une distillation fractionnée pour séparer le chlorure d'allyle inaltéré et aussi une petite quantité d'un chlorobromure isomérique :

$$C^6H^5(HCl) + HBr = C^6H^5(HCl),HBr.$$

C'est un liquide à odeur suave, d'une densité de 1,63 à la température de 8°, bouillant à 140-142° sous la pression de 0,746.

La potasse alcoolique le transforme à chaud en éther éthylallylique.

Le chlorobromure normal se produit encore lorsque l'on chauffe le bromure normal avec une quantité de sublimé insuffisante pour opérer la décomposition totale, ou lorsqu'on ne pousse pas l'opération jusqu'au bout; par des distillations fractionnées, on sépare du chlorobromure bouillant à 119° et du bromure inaltéré.

IODURE DE PROPYLÈNE.

$$C^6H^6I^2.$$

Ce corps a été obtenu en 1854 par Berthelot et de Luca.

Lorsque l'on introduit de l'iode dans un flacon rempli de propylène et que l'on expose le mélange au soleil pendant une heure environ, il se forme un liquide très lourd que l'on purifie à l'aide d'une dissolution alcaline : c'est l'*iodure de propylène.*

On l'obtient également en chauffant dans un ballon, maintenu à 50-60°, du propylène avec de l'iode.

Contrairement aux analogies, ce corps est liquide et reste tel à — 10°, tandis que l'iodure d'éthylène est solide et cristallisable.

Récemment préparé, c'est un liquide incolore, d'une saveur sucrée, très piquante, ayant une odeur éthérée qui rappelle celle de la liqueur des Hollandais. A l'air, et surtout à la lumière, il se colore rapidement en dégageant des vapeurs qui irritent fortement les yeux. Par suite de la facilité avec laquelle il abandonne de l'iode, il laisse sur le papier des taches permanentes, qui brunissent de plus en plus à mesure que le contact est plus prolongé.

Sa densité à $+18^{\circ}$ est égale à 2,49.

La chaleur le décompose rapidement avec mise en liberté d'iode.

Chauffé avec de la potasse alcoolique, il dégage du propylène en abondance; en même temps, se forme un liquide volatil qui n'est pas de l'éther allyliodhydrique. Cette régénération facile du propylène permet d'isoler ce dernier d'un mélange gazeux complexe : il suffit de traiter celui-ci par de l'iode au soleil, d'isoler l'iodure produit et d'en dégager le propylène par la potasse alcoolique.

CYANURES DE PROPYLENE.

$$C^6H^6Cy^2 = C^6H^6C^2Az.$$

On chauffe pendant 16 heures le bromure de propylène ordinaire avec 2 molécules de cyanure de potassium en solution alcoolique étendue; le mélange étant filtré et l'alcool chassé par évaporation, on épuise le résidu par l'éther, et celui-ci, à l'évaporation spontanée, abandonne le corps cherché.

C'est un liquide bouillant entre 177°-190° qui est sans doute un mélange de deux isomères. Il est soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther.

Chauffé à 100° en vase clos avec 1 fois 1/2 son volume d'acide chlorhydrique fumant, il se transforme en acide pyrotartrique, lequel s'extrait au moyen de l'alcool absolu, puis par une cristallisation dans l'éther (Maxwell Simpson) :

$$C^6H^6C^2Az + 4H^2O^2 + 2HCl = C^{10}H^8O^8 + 2AzH^4Cl.$$

Le potassium l'attaque avec formation de cyanure de potassium; le nitrate d'argent, en solution aqueuse, est sans action sur lui.

Le bromure de propylène normal donne un cyanure différent du précédent (Reboul).

On l'obtient en chauffant au bain d'eau, avec un réfrigérant ascendant, un soluté alcoolique de 1 partie de bromure et de 2 parties de cyanure pulvérisé. La réaction, qui est même plus facile qu'avec le bromure ordinaire, s'effectue peu à peu et il se dépose du bromure de potassium. On sépare ce bromure de potassium et on distille au bain-marie bouillant pour chasser l'alcool, puis à feu nu, en poussant la température jusqu'à 150°. Le résidu est le nouveau cyanure organique à l'état impur.

En l'additionnant de 2 volumes 1/2 d'acide chlorhydrique fumant, le mélange s'échauffe beaucoup et il se sépare du chlorhydrate d'ammoniaque. Toutefois, pour terminer la réaction, il est bon de chauffer en vase clos à 100° pendant une heure ou deux. Ce laps de temps écoulé, le tout se prend en masse par le refroidissement. On se débarrasse de l'acide chlorhydrique en excès, puis on reprend par

l'alcool absolu, ce véhicule laissant de côté le chlorhydrate et s'emparant de l'acide pyrotartrique normal.

ALLYLÈNE.

C^6H^4

Historique.

L'allylène, entrevu par Cahours et Hofmann, a été préparé pour la première fois à l'état de pureté par Sawitsch, qui l'a caractérisé comme l'homologue supérieur de l'acétylène et qui a fait connaître quelques-unes de ses propriétés (Paris, 1861). A peu près à la même époque, Markownikoff l'a également obtenu au laboratoire de chimie de l'Université de Kasan (Russie).

M. Berthelot a transformé l'allylène en propylène, en oxyde de propylène, en acides propionique et malonique. Oppenheim a examiné avec soin ses composés bromés et iodés; quant aux dérivés chlorés, ils sont encore mal connus, malgré les recherches de Borsche et de Fittig, de Hubner et de Geuther. Enfin, M. Berthelot, d'une part, Liebermann de l'autre, ont étudié son action sur les dissolutions salines.

On a décrit, mais sans preuves suffisantes, un isomère, l'*allylène symétrique* ou *allène*, qui a été obtenu par l'action du sodium sur le glycide dichlorhydrique[1], et par l'électrolyse de l'acide itaconique[2], ce gaz ne précipitant pas par une solution ammoniacale de nitrate d'argent et donnant avec le brome un composé cristallisé soluble dans l'éther, fusible à 195°, à odeur désagréable.

Dans la théorie atomique, l'allylène ordinaire, allylène non symétrique, aurait pour formule $CH^3 - C \equiv CH$, et l'allène, $CH^2 = C = CH^2$, ou encore, $CH^2 - CH = CH$.

Dans la théorie atomique, comme dans tout autre théorie, on peut concevoir d'ailleurs l'existence de plusieurs allylènes répondant à la formule C^6H^4, ayant par exemple les formules rationnelles suivantes (Carstanjen) :

I	II	III	IV	V	VI
CH^3	CH^3	CH^2	$CH^2 -$	$CH =$	$CH =$
|	|	|	|	|	|
$C =$	$CH -$	$C =$	CH^2	CH^2	$CH -$
|	|	|	|	|	|
$CH =$	$C \equiv$	$CH^2 -$	$C \equiv$	$CH =$	$CH^2 -$

Préparation.

L'allylène s'obtient en déshydrogénant le propylène :

$$C^6H^6 - H^2 = C^6H^4.$$

1. Hartenstein, *Journal für praktische Chemie* (nouv. série), t. VIII, p 2 .
2. Aarland, loc. cit., t. VI, p. 256, 1872.

On y parvient en combinant ce gaz avec le brome, ce qui fournit du bromure de propylène que l'on attaque ensuite à 100°, en tubes scellés, par une solution alcoolique de potasse caustique :

$$C^6H^6Br^2 + 2KHO^2 = 2KBr + 2H^2O^2 + C^6H^4.$$

On peut remplacer le bromure de propylène par le propylène monochloré, obtenu en partant de l'acétone :

$$C^6H^5Cl + KHO^2 = KCl + H^2O^2 + C^6H^4.$$

Pour réaliser facilement cette expérience, on enferme, dans un tube refroidi à zéro, quelques grammes de propylène chloré avec un excès d'éthylate de sodium, puis on chauffe le mélange à 120° pendant seize heures environ. Le tube, bien effilé, est ouvert à la lampe; on y adapte rapidement un petit caoutchouc et on recueille le gaz sous une cloche remplie d'eau saturée de sel marin; on peut encore le recevoir dans une solution de protochlorure de cuivre ammoniacal (Friedel).

Le procédé de Sawitsch consiste à traiter le propylène bromé par l'alcool sodé :

$$C^6H^5Br + C^4H^5NaO^2 = NaBr + C^4H^6O^2 + C^6H^4.$$

L'opération se fait dans de forts matras en verre vert, scellés à la lampe, que l'on chauffe au bain-marie pendant quelques heures. On adapte un petit caoutchouc sur la pointe effilée du matras, tandis que l'autre extrémité s'engage sous une cloche remplie d'une solution saturée de chlorure de sodium : en cassant la pointe avec précaution, le gaz se dégage immédiatement.

Lorsque le dégagement gazeux se ralentit, on chauffe graduellement le ballon jusqu'au point d'ébullition de l'alcool, liquide dans lequel l'allylène est fort soluble.

L'allylène prend encore naissance lorsque l'on traite par le sodium le dichlorure d'acétone, $C^6H^4Cl^2Cl^2$, ainsi que le glycide dichloré, $C^6H^4Cl^2$, ou son chlorure $C^6H^4Cl^2Cl^2$. Mais, avec ces corps, la réaction est violente. Afin d'éviter une explosion, il faut ajouter à ces composés chlorés 4 à 5 fois leur volume d'hydrocarbures benzéniques, bouillant vers 120°; on chauffe alors doucement, et le gaz qui se dégage est conduit dans une solution ammoniacale de protochlorure de cuivre, d'où on le régénère à l'état de pureté en traitant l'allylénure cuivreux qui en résulte par l'acide chlorhydrique. En vertu d'une réaction secondaire, il se forme en même temps une certaine quantité de propylène, sur lequel la solution cupro-potassique est sans action et que l'on peut absorber par le brome (Pfeiffer et Fittig).

Enfin, l'allylène, accompagné d'acide carbonique, se forme aux dépens de l'anhydride bromocitrapyrotartrique et même de l'anhydride bromocitraconique, lorsque l'on traite le sel d'argent en vase clos, à la température de 130° (Bourgoin). On peut remarquer, en effet, que le bromocitrapyrotartrate d'argent renferme précisément les éléments du bromure d'argent, de l'acide carbonique et de l'allylène :

$$C^{10}H^4AgBrO^8 = AgBr + 2C^2O^4 + C^6H^4.$$

Propriétés.

L'allylène est un gaz incolore, d'une odeur alliacée, moins désagréable que celle de l'acétylène. Il est très soluble dans l'alcool; il est même assez soluble dans l'eau pour qu'il soit nécessaire de le recueillir sur l'eau salée.

Il brûle avec une flamme éclairante, fuligineuse, en dégageant dans sa combustion complète 465 calories. Un volume d'allylène exige pour brûler 4 volumes d'oxygène, ce qui produit 3 volumes d'acide carbonique et 2 volumes de vapeur d'eau :

$$\underbrace{C^6H^4}_{4\text{ vol.}} + \underbrace{8O^2}_{16\text{ vol.}} = \underbrace{3C^2O^4}_{12\text{ vol.}} + \underbrace{2H^2O^2}_{8\text{ vol.}}$$

A l'état naissant, l'hydrogène transforme successivement l'allylène en propylène, puis en hydrure de propylène.

Au contact de l'acide chromique pur, il se change en oxyde d'allylène, $C^6H^6O^2$, puis en acide propylique ;

$$C^6H^4 + O^2 + H^2O^2 = C^6H^6O^4.$$

Le permanganate de potassium détermine une oxydation plus profonde, car il y a formation de l'acide bibasique correspondant, l'acide malonique :

$$C^6H^4 + O^8 = C^6H^4O^8.$$

Les hydracides s'y combinent pour former deux séries de combinaisons, résultant de la fixation de une ou de deux molécules d'acide :

1° Avec l'acide chlorhydrique fumant, la combinaison est très lente, car elle exige plusieurs jours pour être complète; on obtient alors un mélange de deux chlorhydrates dans lequel le corps saturé domine de beaucoup :

$$C^6H^4 + HCl = C^6H^4\,(HCl)$$
$$C^6H^4 + 2HCl = C^6H^4\,(HCl)^2.$$

Le dichlorhydrate est identique avec le méthylchloracétol de M. Friedel.

2° L'acide bromhydrique, en solution concentrée, se comporte de même, à cela près que la combinaison est beaucoup plus rapide, car elle n'exige que quelques heures pour être complète, le produit de la réaction ne contient qu'une petite quantité de monobromhydrate : soumis à la distillation, il se résout presque complètement en un liquide bouillant à 114-115°, identique avec le méthylchloracétol. Traité en vase clos à 100°, pendant 2 ou 3 heures, par l'éthylate de sodium, en quantité strictement nécessaire pour enlever la moitié du brome, il se transforme en monobromhydrate d'allylène, identique avec le propylène bibromé.

3° Avec l'acide iodhydrique, la combinaison est facile et se fait avec dégagement de chaleur. Il suffit d'introduire une solution concentrée de cet hydracide dans plusieurs flacons remplis d'allylène pour obtenir une quantité notable de *diiodhydrate d'allylène :*

$$C^6H^4 + 2HI = C^6H^4\,(HI)^2.$$

C'est un liquide à odeur caractéristique, dont la densité à zéro est égale à 2,44. Il bout vers 147-148° et se décompose brusquement (Sémenoff).

La potasse alcoolique le ramène à l'état de *monoiodhydrate*,

$$C^6H^4(HI)^2 + KHO^2 = KI + H^2O^2 + C^6H^4(HI),$$

liquide incolore, bouillant au voisinage de 100° comme son isomère, l'iodure d'allyle, dont il diffère par l'odeur et par la manière dont il se comporte avec le brome, car on ne réussit pas à le transformer en tribromure solide (Oppenheim).

L'acide sulfurique concentré absorbe l'allylène avec avidité. Il en résulte un acide allylénosulfurique,

$$C^6H^4(S^2H^2O^8),$$

que l'eau décompose avec formation d'un *hydrure d'allylène*, sans doute identique avec l'acétone.

Lorsqu'on laisse la température s'élever jusqu'à formation d'une solution brune, puis que l'on distille la solution étendue d'eau, on recueille deux couches dont la supérieure est du mésitylène :

$$3(C^6H^4) = C^{18}H^{12}.$$

Cette polymérisation ne se produit que pendant la distillation (Schrohe).

L'allylène, chauffé dans une cloche courbe avec du sodium, éprouve une attaque partielle ; le mélange se gonfle, noircit à la surface, tandis que le volume gazeux s'accroît graduellement ; on obtient finalement de l'hydrogène, du carbone et de l'acétylure de sodium :

$$C^6H^4 + Na^2 = C^4Na^2 + C^2 + 2H^2.$$

En outre, l'hydrogène engendre une petite quantité de propylène, par suite d'une action secondaire :

$$C^6H^4 + H^2 = C^6H^6.$$

En traitant par l'eau le produit solide de la réaction, il se dégage de l'acétylène exempt d'allylène.

Le potassium se comporte exactement de la même manière.

DÉRIVÉS HALOGÉNÉS DE L'ALLYLÈNE.

1° *Dérivés chlorés.*

Bien que l'action directe du chlore sur l'allylène n'ait pas encore été étudiée, on connaît cependant un certain nombre de dérivés qui sont isomériques ou identiques avec les combinaisons qui peuvent prendre naissance par addition au moyen de ce carbure.

Lorsque l'on traite l'acétone par le chlore, on obtient un dérivé chloré, la *dichloracétone*, $C^6H^4Cl^2O^2$, que le perchlorure de phosphore attaque à l'ébullition et transforme en un dichlorure répondant à la formule d'un tétrachlorure d'allylène :

$$C^6H^4Cl^2O^2 + PhCl^5 = PhCl^3O^2 + C^6H^4Cl^4.$$

C'est un liquide incolore, doué d'une odeur particulière, non désagréable ; sa

densité à 13° est égale à 1,47. Il bout à 153°, sans produire de fumées à l'air ; il brûle avec une flamme fuligineuse (Borsche et Fittig).

Il est isomérique avec le dichlorure de propylène dichloré, qui bout, d'après Cahours, vers 200°, et aussi avec le corps obtenu en traitant par le chlore le glycide dichlorhydrique de M. Reboul, lequel distille à 164°.

Le sodium l'attaque si énergiquement que, pour éviter une explosion, il faut le dissoudre au préalable dans 4 à 5 fois son volume d'aniline commerciale : on obtient alors un dégagement régulier d'allylène, que l'on peut transformer en dibromure ou en tétrabromure d'allylène, ou précipiter par le chlorure cuivreux ammoniacal.

En attaquant l'acroléine, $C^6H^4O^2$, par le perchlorure de phosphore, Hübner et Geuther ont préparé un dérivé dichloré auquel ils ont donné le nom de *chlorure d'allylène* :

$$C^6H^4O^2 + PhCl^5 = PhCl^3O^2 + C^6H^4Cl^2.$$

La réaction est très vive ; aussi, pour la modérer, convient-il de ne faire tomber que goutte à goutte l'acroléine sur le réactif et de refroidir le ballon dans lequel on fait l'expérience.

C'est un liquide incolore, doué d'une odeur alliacée, éthérée, rappelant celle du chloroforme, d'une saveur douceâtre, ayant pour densité 1,17 à 27°5, et bouillant à 84°4. Le sodium est sans action sur lui.

Il est isomérique avec le glycide dichlorhydrique $C^6H^2(HCl)^2$, qui bout à 94°, et aussi avec l'isomère de ce dernier, bouillant à 90°.

On connaît aussi des dérivés de l'allylène par substitution, notamment :

Un allylène monochloré C^6H^3Cl ;

Et un dichlorallylène, $C^6H^2Cl^2$, dont l'existence est controversée (Pinner).

2° *Dérivés bromés.*

Ils ont été étudiés avec soin par Oppenheim, dès l'année 1863.

Lorsque l'on verse du brome dans un flacon d'allylène exposé à la radiation solaire, la réaction est si énergique qu'il se forme un liquide noirâtre, en partie carbonisé. En opérant à l'ombre, et en ajoutant le brome goutte à goutte, ou en l'amenant lentement à l'état de vapeur, la combinaison est régulière : il se condense un liquide limpide qui est un mélange de deux bromures différents,

$$C^6H^4Br^2, C^6H^4Br^4,$$

que l'on peut séparer par distillation dans le vide.

Le *dibromure d'allylène*, $C^6H^4Br^2$, est un liquide incolore, d'une saveur douceâtre, irritant fortement les yeux ; sa densité à zéro est égale à 2,05. Il distille vers 130°, ce qui le différencie du propylène bibromé qui bout à 120° (Cahours), et du glycide dibromhydrique qui distille à 151-152° (Reboul).

Il se combine au brome pour former le composé suivant.

Le *tétrabromure d'allylène*, $C^6H^4Br^4$, qui constitue la plus grande partie du produit de l'action du brome sur l'allylène, est un liquide incolore, à odeur camphrée, ayant pour densité 2,94 à zéro.

On peut le distiller, sous une pression de 1 centimètre, entre 110 et 150° ; à la pression ordinaire, il passe de 225 à 230°, en se décomposant partiellement, avec dégagement d'acide bromhydrique.

Il est isomérique avec le glycide bromhydrique bromé qui bout à 250-252° (Reboul) ; peut-être est-il identique avec le bromure de propylène bibromé qui bout à 226° (Cahours).

Chauffé en vase clos, avec une dissolution alcoolique d'acétate de potassium, il donne lieu à une réaction très nette ; il y a production de bromure de potassium, d'éther acétique et de propylène tribromé :

$$C^6H^4Br^4 + C^4H^3KO^4 + C^4H^4(H^2O^2) = KBr + C^4H^4(C^4H^4O^4) + H^2O^2 + C^6H^3Br^3.$$

L'acétate de potassium ne pouvant enlever qu'une molécule d'acide bromhydrique, on voit que le tétrabromure d'allylène peut être considéré comme un bromhydrate de propylène tribromé :

$$C^6H^4Br^4 = C^6H^3Br^3,HBr.$$

Il existe un dérivé par substitution de l'allylène, l'allylène monobromé.

3° *Dérivés iodés.*

L'iode se combine à l'allylène bien plus difficilement que le brome. Pour obtenir une action sensible, il faut prolonger le contact de l'iode et du gaz pendant une quinzaine de jours et prendre la précaution d'exposer le flacon au soleil.

Dans ces conditions, il se forme un peu d'iodure d'allylène, $C^6H^4I^2$. On ne facilite pas la combinaison par une élévation de température, mais on remplace avantageusement l'iode libre par une solution de ce métalloïde dans le sulfure de carbone ou même dans l'iodure de potassium.

Le diiodure d'éthylène est un liquide incolore, ayant pour densité 2,62, bouillant vers 196-200°, en se décomposant partiellement.

Au contact du brome, il s'échauffe, de l'iode est mis en liberté, et il se transorme en tétrabromure d'allylène.

Comme la plupart des composés iodés, il s'altère facilement ; sous l'influence de la lumière, il prend rapidement une couleur brune.

Traité à chaud par une solution alcoolique de potasse, il donne de l'iodure de potassium, de l'allylène, et de l'acide acétique que l'on retrouve à l'état d'éther acétique.

On connaît un produit de substitution, l'*allylène monoiodé*, qui a été découvert par Liebermann en agitant de l'argentallylène avec une solution d'iode dans l'iodure de potassium :

$$C^6H^3Ag + I^2 = AgI + C^6H^3I.$$

L'allylène iodé est un liquide incolore, doué d'une odeur piquante, bouillant à 98°, ayant pour densité 1,7. Il est peu soluble dans l'alcool.

Au contact du zinc et de l'acide chlorhydrique, il reproduit l'allylène :

$$C^6H^3I + H^2 = HI + C^6H^4.$$

Au contact de l'iode, il s'y combine lentement en formant un iodure, C^6H^3I,I^2,

qui cristallise en belles aiguilles incolores, possédant la composition d'un propylène triiodé.

DÉRIVÉS MÉTALLIQUES.

L'une des propriétés caractéristiques de l'acétylène et de ses véritables homologues, c'est de former des précipités avec plusieurs solutions salines. M. Berthelot, qui a si bien étudié les combinaisons métalliques de l'acétylène, a fait aussi quelques essais sur l'allylène, qui se comporte, d'ailleurs, d'une manière analogue.

L'allylène est vivement absorbé par le chlorure cuivreux ammoniacal : il se forme un précipité jaune, caractéristique, auquel on donne la formule suivante :

$$\left.\begin{matrix} C^6HCu^2 \\ C^6HCu^2 \end{matrix}\right\} O^2.$$

C'est l'allylénure cuivreux ordinaire.

L'allylène est également absorbé par le chlorure cupro-potassique : le liquide commence par jaunir, puis il se fait un précipité jaune clair, cristallin ; ce précipité, lavé avec une dissolution saturée de chlorure de potassium, puis à l'eau distillée, retient toujours du chlore, ce qui semble indiquer l'existence d'un *chlorure de cuprosallyle*. Il est beaucoup moins stable que son homologue inférieur, car si l'on ajoute à la solution cuivreuse un peu d'ammoniaque, il ne se produit plus qu'un précipité jaune, exempt de chlore, l'allylénure cuivreux ordinaire.

L'iodure cuivreux, dissous dans l'iodure de potassium, donne avec l'allylène une réaction parallèle à la précédente : on obtient finalement un précipité jaune qui renferme de l'iode, l'*iodure de cuprosallyle*, sans doute.

Avec l'iodure cuproso-potassique, additionné d'ammoniaque, il se forme d'abord un précipité vert-pomme, qui se change ensuite en un précipité jaune, analogue au précédent ; puis, finalement, un corps privé d'iode, l'allylénure cuivreux.

En définitif, les dérivés cuprosallyliques existent, mais ils sont beaucoup moins stables que les dérivés cuprosacétyliques.

En faisant passer l'allylène dans une dissolution de chlorure d'argent ammoniacal, M. Berthelot a obtenu un *chlorure d'argentallyle*, sous forme d'un précipité blanc, floconneux, se colorant en rose à la lumière, et répondant à la formule

$$[C^6H^3Ag(C^6H^3Ag^2)]Cl.$$

Il prend naissance d'après l'équation suivante :

$$2C^6H^4 + 3AgCl + 2AzH^3 = [C^6H^3Ag(C^6H^3Ag^2)]Cl + 2AzH^4Cl.$$

D'après cette formule, le chlorure d'argentallyle serait plutôt un *chlorure d'argentodiallyle*.

Enfin, lorsque l'on fait passer un courant d'allylène dans une solution ammoniacale de nitrate d'argent, il se forme un précipité blanc, très léger, altérable à la lumière, difficile à laver, répondant à la formule très simple C^6H^3Ag. C'est de l'*argentallylène*, c'est-à-dire de l'allylène dans lequel un équivalent d'hydrogène est remplacé par un équivalent d'argent (Liebermann).

Ici, la précipitation est même plus rapide et plus complète qu'avec la solution cuproso-ammoniacale.

Ce corps n'est pas explosif; il peut être chauffé à 70° sans éprouver d'altération notable.

Les acides le décomposent en reproduisant l'allylène.

Le brome et l'iode en séparent l'argent à l'état de bromure et d'iodure d'argent.

Agité avec de l'iode dissous dans l'iodure de potassium, il donne naissance à un liquide oléagineux, qui n'est autre chose que l'*allylène iodé*. Avec une solution éthérée d'iode, on obtient un *iodure d'allylène iodé*, C^6H^3I,I^2.

Le brome engendre des combinaisons analogues, comme le bromure C^2H^3Br,Br^2.

Ce bromure, à la distillation, dégage de l'acide bromhydrique et laisse un résidu brun; il se forme en même temps une petite quantité d'une huile limpide, qui paraît être un dibromure d'allylène, $C^6H^4Br^2$.

On sait que le tribromure d'allyle, isomérique avec le bromure de propylène bromé, fournit, comme ce dernier, un dérivé bibromé, $C^6H^4Br^2$, qui perd HBr sous l'influence de la potasse alcoolique pour se transformer en un dérivé monobromé,

$$C^6H^3Br.$$

Ce dernier composé, traité par la potasse alcolique, donne un éther mixte,

$$\left.\begin{matrix} C^6H^3 \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\} O^2 = C^6H^4(C^4H^6O^2),$$

qui possède la curieuse propriété de fixer de l'argent par voie de substitution pour former un *éther argenté*,

$$\left.\begin{matrix} C^6H^2Ag \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\} O^2.$$

On l'obtient en faisant bouillir pendant longtemps le tribromure d'allyle avec la potasse alcoolique. Après avoir chassé l'alcool, puis précipité par l'eau une huile brune, la liqueur aqueuse est précipitée par une solution ammoniacale de nitrate d'argent : l'éther argenté se dépose sous forme d'une masse amorphe, volumineuse, d'un blanc éclatant.

Liebermann, qui a découvert ces curieuses combinaisons, appelle *propargyle* le groupe C^6H^3; l'éther

$$\left.\begin{matrix} CH^3 \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\} O^2$$

devient de l'*éthylate de propargyle*.

La combinaison argentique de ce dernier se comporte, d'ailleurs, avec le brome et l'iode, à la manière de l'argentallylène. Avec l'iode, par exemple, on obtient une combinaison oléagineuse,

$$\left.\begin{matrix} C^6H^2I \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\} O^2,$$

qui cristallise à basse température et qui jouit de la propriété de fixer du brome

ou de l'iode, comme l'allylène bromé ou l'allylène iodé, pour former les composés suivants :

$$\left.\begin{matrix} C^6H^2I,I^2 \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\} O^2, \qquad \left.\begin{matrix} C^6H^2I,Br^2 \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\} O^2.$$

En substituant à la potasse alcoolique une dissolution de potasse dans l'esprit de bois, on obtient des dérivés méthyliques, entièrement analogues aux précédents, comme le méthylate d'argentopropargyle, etc.

CHAPITRE IV

CARBURES A HUIT ÉQUIVALENTS DE CARBONE

Les carbures qui renferment huit équivalents de carbone appartiennent à quatre types différents :

1° L'*hydrure de butylène et ses isomères*. . . . . C^8H^{10}
2° Le *butylène et ses isomères*. . . . . C^8H^8
3° Le *crotonylène et ses isomères* . . . . C^8H^6.
4° Le *diacétylène*. . . . . C^8H^4,

Tous ces corps sont à la limite des liquides et des gaz, car ils se liquéfient au voisinage de zéro. Leurs réactions générales sont semblables à celles de leurs homologues inférieurs, les carbures éthyliques et propyliques; seulement on trouve parmi eux des isomères, en raison de la complication plus grande de la molécule : quelques-uns de ces isomères sont assez bien connus, mais la plupart sont mal déterminés et réclament de nouvelles recherches.

Le carbure le moins hydrogéné, le *diacétylène*, est également peu connu.

M. Berthelot en a observé la formation en chauffant l'acétylène dans une cloche courbe, sous le mercure, à la température de ramollissement du verre, jusqu'au point où des tubes de verre vert, par exemple, commencent à se déformer. Le gaz disparaît peu à peu, et, au bout d'une demi-heure, il est réduit au $\frac{1}{5}$ de son volume. En accumulant les produits de plusieurs opérations, on recueille un liquide jaunâtre qui renferme un grand nombre de carbures, notamment le diacétylène, la benzine ou triacétylène, le styrolène ou tétracétylène, l'hydrure de naphtaline ou pentadécylène.

Ce liquide commence à bouillir vers 50°; on isole le produit le plus volatil. C'est un liquide très mobile, très volatil, d'une odeur pénétrante et alliacée. L'acide sulfurique le dissout en prenant une coloration rouge.

M. Berthelot admet que c'est du diacétylène :

$$2C^4H^2 = C^8H^4$$

mais en faisant remarquer qu'il ne l'a pas obtenu en quantité suffisante pour en faire une étude approfondie. S'il était pur, son point d'ébullition serait sans doute situé entre 25 et 30° [1].

1. Polymères de l'acétylène. *Soc chim.*, t. VII, p. 306, 1867.

HYDRURES DE BUTYLÈNE OU HYDRURE DE BUTYLE.

Deux corps correspondent à la formule C^8H^{10} :

1° L'*hydrure de butylène ordinaire* ou *butane normal*, auquel on donne dans la théorie atomique la formule suivante (C = 12) :

$$C^4H^{10} = CH^3 - CH^2 - CH^2 - CH^3.$$

2° Le *pseudobutane*, auquel on attribue pour formule rationnelle,

$$C^8H^{10}$$

$$C^4H^{10} = CH^3 - CH \begin{cases} CH^3 \\ CH^3. \end{cases}$$

HYDRURE DE BUTYLÈNE

Syn. : *Diéthyle.* — *Hydrure de butyle.* — *Hydrure de tétryle.* — *Butane normal.*

Historique.

L'hydrure de butylène a été découvert par Frankland et désigné à l'origine sous les noms d'*éthyle*, de *diéthyle*.

Il a été retrouvé par Cahours et Pelouze dans les produits les plus volatils des pétroles d'Amérique. M. Berthelot l'a obtenu en réduisant l'acide butyrique. Il prend naissance, en même temps que le butylène, lorsque l'on traite l'alcool butylique par le chlorure de zinc. Inversement, l'hydrure de butylène étant pris pour point de départ, on le transforme en bromure de butylène, et, par l'action du chlore, en chlorure de butyle, corps qui servent à obtenir les autres dérivés butyliques, notamment l'acide butyrique.

Propriétés. — Préparation.

La méthode suivie pour préparer l'hydrure de butylène est celle qui a été imaginée par Frankland : on décompose l'éther éthyliodhydrique par le zinc ou par le sodium.

A cet effet, on chauffe à 150°, dans un tube de Bohême très résistant, de l'iodure d'éthyle avec du zinc granulé; avant de fermer la pointe du tube, on y fait le vide en portant l'éther à l'ébullition.

Lorsque la réaction est terminée, on recueille le gaz sur la cuve à eau et on l'y laisse séjourner pendant quelques heures, afin d'absorber les vapeurs d'éther qui auraient pu échapper à l'action du zinc. Comme il se forme un peu d'éthylène et d'hydrure d'éthylène, corps beaucoup plus volatils, il est bon de laisser perdre les premières portions du gaz qui se dégage au moment de l'ouverture des tubes.

Schoyen a modifié ce procédé de la manière suivante : On met dans les tubes de minces lames de zinc et de l'éther iodhydrique, additionné de son volume d'éther parfaitement sec ; on chauffe à 100°, jusqu'à ce que le zinc soit dissous, puis on porte la température à 130-140°. Il se dépose peu à peu des cristaux grenus d'iodure de zinc.

Lorsque la réaction est terminée, on refroidit les tubes à la glace, on casse la pointe, après y avoir adapté un caoutchouc pour conduire le gaz dans un petit gazomètre ; en dernier lieu, on chauffe pour achever le dégagement gazeux. Chaque tube, qui ne doit être rempli qu'aux 2/3, peut fournir jusqu'à trois litres de gaz.

L'hydrure butylène est un gaz incolore, ayant pour densité 2,00394. Il se liquéfie au voisinage de zéro.

Il est insoluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool, car un volume d'alcool absolu en absorbe jusqu'à 18 volumes, à la température de 14°.

En raison de sa nature de carbure saturé, il n'est attaqué ni par l'acide sulfurique, ni par l'acide azotique, ni même par l'acide chromique.

Lorsque l'on expose à la lumière diffuse un mélange formé de parties égales de chlore et d'hydrure de butylène, bien privé de vapeurs d'éther par l'acide sulfurique, on obtient du chlorure de butyle ; ce corps, traité par l'acétate de potassium en solution acétique, fournit de l'éther butylacétique que l'eau de baryte transforme à chaud en alcool butylique. Oxydé par le bichromate de potassium en présence de l'acide sulfurique, l'alcool butylique se transforme enfin en acide butyrique ordinaire.

Par l'action du brome sur l'hydrure de butyle, Carius a obtenu un bromure de butylène répondant à la formule

$$C^8H^8Br^2.$$

Ces deux dérivés, chloré et bromé, ont été préparés par Cahours et Pelouze en prenant pour point de départ la partie la plus volatile des pétroles d'Amérique ; en effet, les vapeurs les plus volatiles qui se condensent dans un récipient, entre + 5 et + 10, fournissent un chlorure de butyle qui bout à 65-70° et un dibromure qui bout à 163-164°.

Pseudobutane.

$$C^8H^{10}$$

Syn. : *Triméthylformène. Triméthylméthane.*

Boutlerow a préparé cet isomère de l'hydrure de butylène en traitant l'*iodure de triméthylcarbinol* ou *iodure butylique tertiaire* par de la grenaille de zinc, le tout placé sous une couche d'eau[1]. La réaction se déclare bientôt, et elle est si énergique qu'il faut refroidir le mélange. Elle a lieu d'après l'équation suivante :

$$2C^8H^9I + Zn^2 = C^8H^{10} + C^8H^8 + 2ZnI.$$

Il se forme en même temps une petite quantité d'un liquide oléagineux, sans doute un polymère du butylène qui prend naissance simultanément.

On fait passer successivement les gaz dans du brome, puis dans de la potasse,

1. *Zeitschrift für Chemie* (nouv. série), t. III, p. 364.

pour se débarrasser du butylène, et on recueille le résidu gazeux sous une cloche : c'est le triméthylformène de Boutlerow.

Pour comparer ce gaz au diéthyle, l'auteur a comprimé les deux composés dans le piézomètre d'Œrstedt, à la température de 18° : il a constaté que le diéthyle se condense beaucoup plus facilement.

D'autre part, en opérant par refroidissement, sous une pression de 0,747, il a vu que le triméthylformène ne se liquéfie qu'à — 17°, tandis que le diéthyle, sous la pression normale, se liquéfie à + 1°, et non pas à — 18°, comme Frankland l'avait indiqué par erreur, ayant sans doute opéré sur un produit impur.

L'isomérie est encore mise en évidence par l'action du chlore sur ces deux gaz. En effet, lorsque l'on additionne chacun d'eux de leur volume de chlore, la combinaison se fait au soleil, d'où résulte, dans chaque cas, un liquide oléagineux ayant pour formule C^8H^9Cl; mais on observe entre eux les différences suivantes :

1° Le produit de substitution du diéthyle ou *chlorure de butyle* est *plus dense* que l'eau; traité par ce liquide, il ne se transforme pas en alcool butylique. Il bout à 98-90°;

2° Le *chlorure des pseudo-butyle* est *plus léger* que l'eau; chauffé à 100° avec l'eau, il reproduit son générateur, le triméthylcarbinol. Il bout à 50-51°.

Boutlerow exprime l'action du chlore sur le triméthylformène de la manière suivante :

$$C^2H(C^2H^3)^3 + Cl^2 = HCl + C^2Cl(C^2H^3)^3,$$

corps que l'eau saponifie d'après l'équation suivante :

$$C^2Cl\,(C^2H^3)^3 + H^2O^2 = HCl + C^2H\,(C^2H^3)^3O^2.$$

En faisant réagir sur l'iodure de butyle tertiaire non par le zinc, mais le zincéthyle, on obtient le triméthyl-éthylformène,

$$C^2(C^4H^5)\,(C^2H^3)^3,$$

carbure bouillant à 43-48° (Gérainou).

Aux hydrures de butylène correspondent des dérivés nitrés analogues à ceux qui ont été décrits dans la série propylique : à l'alcool butylique normal, un acide nitrolique; à l'alcool secondaire, un pseudonitrol.

D'après Tcherniak, l'iodure de butyle tertiaire fournit un *nitrobutane tertiaire* qui donne, par l'hydrogène naissant, de l'isobutylène, de l'ammoniaque et un peu de butylamine, mais qui ne fournit ni dérivé bromé, ni acide nitrolique.

BUTYLÈNES.

C^8H^8

La théorie indique que plusieurs carbures peuvent répondre à la formule C^8H^8. On a jusqu'à présent décrit 4 modifications isomériques, savoir :

1° Le *butylène ordinaire*, qui dérive de l'iodure de butyle normal et auquel on donne pour formule rationnelle dans la théorie atomique,

$$CH^3 - CH^2 - CH = CH^2;$$

2° L'*isobutylène*, qui dérive des alcools isobutylique et butylique tertiaire, ainsi que du valérianate de potassium par électrolyse, ayant pour formule atomique,

$$CH^2 = C <^{CH^3}_{CH^3}$$

3° Le *pseudobutylène*, qui dérive de l'alcool butylique secondaire, et auquel on attribue la formule,

$$CH^3 - CH = CH - CH^3$$

4° Le *méthylallyle*, obtenu par l'action du sodium sur un mélange d'iodure de méthyle et d'iodure d'allyle (Wurtz).

Il est probablement identique avec le précédent, car il donne un bromure bouillant à 156-159° et se transforme en iodure de butyle secondaire sous l'influence de l'acide iodhydrique.

I. BUTYLÈNE ORDINAIRE.

Syn. : *Éthylvinyle. — Éthyléthylène. — Butylène α.*

Le butylène a été découvert par Faraday, en forçant des vapeurs de corps gras à passer dans un tube chauffé au rouge; on a constaté sa présence dans un grand nombre de décompositions analogues. Kolbe a obtenu un butylène, en même temps que du dibutyle, dans la décomposition électrolytique du valérianate de potassium. Wurtz a démontré qu'un corps analogue prend naissance, avec d'autres hydrocarbures, dans la décomposition pyrogénée de l'alcool amylique. Mais on a reconnu que tous ces butylènes ne sont pas identiques.

C'est ainsi que, d'après Névolé, l'alcool butylique de fermentation, traité par le chlorure de zinc, fournit deux butylènes isomériques, dont l'un paraît se confondre avec le pseudobutylène, car il engendre un bromure qui bout à 158°, tandis que l'autre, donnant un bromure bouillant à 147-148°, est sans doute de l'isobutylène.

D'après Konovaloff, lorsque l'on fait réagir l'acide sulfurique sur l'alcool isobutylique, on n'obtient pas un produit homogène : les 2/3 sont formés par de l'isobutylène et le reste par du pseudobutylène, mélangé à une petite quantité d'hydrure de butylène ordinaire.

Plusieurs butylènes isomériques peuvent donc prendre naissance simultanément dans la même réaction.

Le butylène ordinaire se forme par l'action de la potasse alcoolique sur l'iodure de butyle normal (Sayetzeff, Lieben).

Il se produit encore par l'action du zinc-éthyle sur l'éthylène monobromé (Chapman). Cette synthèse a été effectuée par M. Wurtz de la manière suivante :

On chauffe pendant plusieurs jours au bain-marie, en tubes scellés, et finalement au bain d'huile, à 140°, un mélange de zinc-éthyle et d'éthylène monobromé.

Pour séparer l'hydrocarbure, on refroidit fortement les tubes, avant de procéder

à leur ouverture; on condense le gaz qui s'en dégage dans du brome, en ayant soin de chauffer les tubes vers la fin de l'opération.

On obtient ainsi un dibromure qui bout à 166° sous la pression normale, et dont la densité à zéro est égale à 1,876°, à 1,85, d'après Grabowsky, et à 1,8200 à 20° (Saytzeff). Ce bromure, qui se forme également par l'action du brome sur le bromure de butyle normal, est décomposé par le sodium dans des tubes épais, ce qui met le carbure en liberté; on isole ce dernier par distillation dans un tube fortement refroidi.

Le butylène, ainsi obtenu, bout à — 5°, sous la pression de 0,758. Il se combine directement avec le brome en reproduisant son générateur. Chauffé au bain-marie et en vase clos, avec une solution concentrée d'acide iodhydrique, il donne un iodure qui bout à 120-121° sous la pression de 0,7644, ayant pour densité 1,634. Cet iodure n'est donc autre chose que l'iodure de butyle normal qui distille, d'après I. Pierre, à 123°.

II. ISOBUTYLÈNE.

Syn. : *Butylène* γ.

Il a été découvert par Boutlerow.

Il se forme par l'action de la potasse alcoolique sur les iodures de l'alcool isobutylique et de l'alcool butylique tertiaire, et aussi dans l'électrolyse du valérianate de potassium.

Pour l'obtenir, on traite l'iodure butylique tertiaire par une solution de potasse dans l'alcool absolu. Le gaz qui se dégage doit être lavé à l'eau glacée, pour le débarrasser d'un carbure liquide bouillant vers 70° (probablement un polymère), et d'un liquide aromatique, qui est de l'éther éthylméthylcarbinol.

Il a une odeur désagréable, brûle avec une flamme éclairante, fuligineuse. Il se condense facilement sous pression à la température ordinaire.

Il bout à — 6°.

L'acide sulfurique concentré l'absorbe en le polymérisant.

Le même acide, étendu de son volume d'eau, le dissout encore; en ajoutant de l'eau, on obtient à la distillation de l'alcool butylique tertiaire.

L'isobutylène se combine d'ailleurs facilement avec l'eau : scellé dans un tube, avec de l'eau additionnée de $\frac{1}{10}$ d'alcool et autant d'acide nitrique, on obtient encore du triméthylcarbinol. Au contact de l'eau légèrement acidulée avec de l'acide sulfurique, la transformation est extrêmement lente à la température ordinaire; mais à 100°, elle est rapide, une très petite quantité du carbure se polymérisant dans ce dernier cas.

Il est à noter que l'eau pure est absolument sans action sur l'isobutylène (Boutlerow).

D'après Mlle Lermontoff, l'iodure de butyle tertiaire, en réagissant sur l'isobutylène et l'oxyde de calcium, donne lieu à la formation de deux hydrocarbures :

1° L'*isodibutylène*, $C^{16}H^{16}$, déjà obtenu par Boutlerow en attaquant le triméthylcarbinol par l'acide sulfurique dilué; ce corps, qui bout à 102-104°, est isomérique avec l'octylène;

2° L'isotributylène, $C^{24}H^{24}$, qui résulte de la condensation de trois molécules d'isobutylène.

Dans cette réaction, l'oxyde de calcium enlève de l'acide iodhydrique à l'iodure, d'après les équations suivantes :

$$C^8H^8 + C^8H^9I - HI = C^{16}H^{16};$$
$$C^{16}H^{16} + C^8H^9I - HI = C^{24}H^{24}.$$

L'isobutylène, d'ailleurs, peut se condenser directement sous l'influence de la chaleur.

Suivant Haitinger, lorsque l'on attaque le triméthylcarbinol par l'acide nitrique fumant, on parvient à isoler une couche oléagineuse, douée d'une odeur irritante, ayant la composition d'un *nitrobutylène*,

$$C^8H^7(AzO^4).$$

Ce corps, qui est insoluble dans l'eau, peut être distillé dans un courant de vapeur d'eau. Toutefois, chauffé en vase clos avec de l'eau à 100°, il se dédouble en acétone et en nitrométhane :

$$C^8H^7(AzO^4) + H^2O^2 = C^6H^6O^2 + C^2H^3(AzO^4).$$

Avec la soude caustique, il forme un précipité volumineux, détonant, insoluble dans l'alcool, le *sodium-nitrobutylène*,

$$C^8H^6Na(AzO^4).$$

Il fixe également avec facilité, par substitution, un équivalent de brome.

A 100°, l'acide chlorhydrique le décompose profondément avec production d'ammoniaque, d'hydroxylamine et d'acide carbonique.

Enfin, il peut être obtenu directement par l'action de l'acide nitrique sur le butylène, ce qui semble indiquer que le triméthylcarbinol se dédouble partiellement en eau et en isobutylène, avant de lui donner naissance[1].

L'acide hypochloreux absorbe rapidement l'isobutylène. Lorsque l'action est terminée, et que l'on a enlevé l'excès de réactif par l'hyposulfite de sodium, on procède à la distillation. Le liquide distillé, étendu d'eau, puis filtré, est saturé d'azotate de soude et agité avec de l'éther; ce véhicule, à l'évaporation, laisse un liquide huileux, aromatique, bouillant à 137°, et qui résulte de la combinaison irecte des deux corps réagissants :

$$C^8H^8 + ClHO^2 = C^8H^8(ClHO^2).$$

C'est la monochlorhydrine isobutylique, composé que l'on peut transformer en alcool isobutylique (pseudopropylcarbinol) par l'action de l'amalgame de sodium.

Chose curieuse, les hydracides agissent d'une façon différente : l'acide iodhydrique transforme l'isobutylène en iodure de butyle tertiaire; l'acide chlorhydrique se comporte de la même manière, car il engendre un chlorure que l'on peut transformer en triméthylcarbinol par l'action de l'eau bouillante (Salewsky).

L'isobutylène donne avec le chlore un chlorure, $C^8H^8Cl^2$, qui bout à 123° et dont la densité à 18° est égale à 1,112 (Kolbe).

1. Haitinger-Liebig's *Annalen der Chemie*, t. CXCIII, p. 366.

Lieben a obtenu un produit de substitution pentachloré, $C^8H^3Cl^5$, qui bout à 185-188°.

Le bromure d'isobutylène, $C^8H^8Br^2$, bout à 148-149°, sous la pression de 0,737; il a pour poids spécifique 1,79 à la température de 14° (Linnemann). Il se transforme en aldéhyde isobutylique lorsqu'on le chauffe avec 20 fois son poids d'eau à 140-150°; en reprenant l'expérience, en présence de l'oxyde de plomb, il se forme un peu de glycol isobutylique (Eltekow).

Il est décomposé par la potasse alcoolique en bromisobutylène, C^8H^7Br, liquide bouillant à 91°, et qui n'est pas attaqué à 110° par la potasse alcoolique, même en solution saturée; mais à 170°, avec la potasse alcoolique ou mieux l'alcoolate de sodium, on obtient un éther éthylisobutylique,

$$C^8H^7Br + C^4H^5NaO^2 = NaBr + C^8H^6(C^4H^4O^4).$$

III. PSEUDOBUTYLÈNE.

Syn. : *Biméthyléthylène. — Butylène β.*

Il s'obtient en traitant l'iodure de butylène secondaire par la potasse alcoolique, par l'oxyde d'argent humide ou par l'acétate d'argent. Il se forme encore lorsque l'on chauffe l'alcool butylique secondaire à la température de 250°; enfin, il prend naissance, en même temps que l'isobutylène, lorsque l'on distille l'alcool isobutylique sur du chlorure de zinc ou que l'on décompose l'alcool amylique de fermentation à la température rouge.

Voici comment M. de Luynes conseille d'opérer pour le préparer, en partant de l'iodhydrate de butylène ou iodure de butyle secondaire :

« On introduit dans un tube en verre vert, un peu épais, 20 grammes d'acétate d'argent cristallisé; on effile le tube en entonnoir et on y verse 20 grammes d'iodhydrate de butylène; on ferme le tube le plus rapidement possible et on l'abandonne à lui-même.

« On prépare ainsi un certain nombre de tubes en ayant soin de les fermer immédiatement après l'introduction du liquide.

« Aussitôt que l'iodhydrate de butylène est en contact avec l'acétate d'argent, ce dernier jaunit par suite de la formation d'iodure d'argent; la température s'élève au point qu'il est impossible de tenir le tube à la main, et une vive ébullition se manifeste à l'intérieur.

« Lorsque les tubes sont refroidis, ce qui a lieu au bout d'une heure ou deux, la réaction est complètement terminée : ils renferment alors un mélange d'acétate de butylène et de butylène.

« Pour recueillir ce dernier corps, on plonge les tubes dans un mélange de glace et de sel; on peut alors les ouvrir en brisant la pointe; on fixe sur cette dernière un petit tube en caoutchouc, qui communique avec un tube en verre effilé plongeant dans un autre tube refroidi par un mélange de glace et de sel. Il suffit alors de chauffer avec la main le tube qui renferme le butylène, pour que celui-ci distille et vienne se condenser dans le petit récipient. Mais comme le butylène se dissout bien dans l'acétate de butylène, il est nécessaire, vers la fin de l'opération, d'élever la température à 40 ou 50° pour dégager tout le gaz.

« On remplit ainsi de petits tubes de 1 centimètre cube environ de butylène liquéfié. Lorsqu'on veut le recueillir à l'état de gaz, on refroidit ces tubes, et, lorsqu'ils sont ouverts, la chaleur de la main suffit pour volatiliser complètement le liquide. Le gaz est recueilli à l'aide d'un tube abducteur sur l'eau ou sur le mercure[1]. »

Le pseudobutylène est gazeux à la température ordinaire, mais il se liquéfie aisément dans un mélange réfrigérant : il se présente alors sous forme d'un liquide incolore, possédant, comme le gaz lui-même, une odeur alliacée très prononcée, ayant pour densité 0,635 à – 13°5.

Il bout à + 3°; soumis dans le vide au froid produit par un mélange d'acide carbonique solide et d'éther, il se solidifie sous forme d'une masse blanche, confusément cristallisée.

Il est extrêmement peu soluble dans l'eau ; il se dissout bien dans l'alcool et surtout dans l'éther; cette dernière solution, étendue d'alcool et d'eau, laisse dégager des vapeurs qui déterminent une vive effervescence. L'acide acétique cristallisable l'absorbe en quantité notable, mais sans donner lieu à une combinaison définie, car l'addition de l'eau détruit cette solution.

L'acide sulfurique le dissout; le soluté, qui a une couleur jaune, se trouble par l'eau : il se sépare à la surface un liquide doué d'une odeur agréable, sans doute un mélange de produits polymérisés.

Avec une solution saturée d'iode, il est rapidement absorbé; il reproduit l'iodhydrate de butylène bouillant à 118°.

Il se combine au brome avec un vif dégagement de chaleur ; le produit de la réaction, lavé à la potasse, puis dessséché sur du chlorure de calcium, constitue un liquide incolore, aromatique, bouillant intégralement à 158°, ayant pour densité 1,821 à zéro.

On a décrit un dérivé monobromé, C^8H^7Br, liquide bouillant à 86-88° (Jaffé, Pagenstecher).

On admet que le produit de l'action du perchlorure de phosphore sur l'aldéhyde crotonique constitue un dérivé bichloré β :

$$C^8H^6O^2 + PhCl^5 = PhCl^3O^2 + C^8H^6Cl^2.$$

Ce liquide bout à 125-127° : il a pour poids spécifique 1,131 à zéro (Kékulé). Avec la potasse alcoolique, il donne un dérivé monochloré, C^8H^5Cl qui bout à 64-65°.

Enfin, plusieurs dérivés peuvent être rattachés à l'histoire des butylènes. Voici quelques-uns de ces composés.

1° Un *chlorure de butylène*, qui a été obtenu par Bruylands en attaquant le méthyléthylacétone par le perchlorure de phosphore :

$$C^8H^8O^2 + PhCl^5 = PhCl^3O^2 + C^8H^8Cl^4.$$

C'est un liquide limpide, qui bout à 95-97°, auquel la potasse alcoolique enlève successivement une et deux molécules d'acide chlorhydrique pour former un chlorobutylène, C^8H^7Cl, bouillant à 55°, et un carbure acétylénique, C^8H^6, qui bout à 18°.

1. *Annales de Physique et de Chimie*, t. II, p. 418, 1864

2° Un *butylène tétrachloré*, $C^8H^4Cl^4$, qui bout à 200° et que l'on obtient par l'action du perchlorure de phosphore sur le chloral butylique (Hudson).

3° Parmi les dérivés bromés, il convient de citer ceux qui ont été préparés, il y a une vingtaine d'années, par M. E. Caventou et dont la découverte a amené celle du *crotonylène*. Ils ont été obtenus en partant du butylène qui prend naissance dans la décomposition pyrogénée de l'alcool amylique, et qui donne un dibromure passant à la distillation entre 156 et 166° [1] :

1° *Butylène bromé*, C^8H^7Br.

Il a été obtenu en traitant le bromure précédent par une solution alcoolique et concentrée de potasse caustique. Le liquide, qui surnage le bromure de potassium formé, est distillé au bain-marie ; le produit de la distillation, traité par l'eau, fournit un liquide lourd que l'on soumet, après lavage et dessiccation, à la distillation fractionnée. Ce qui passe entre 82-90° répond à la formule C^8H^7Br. C'est un liquide incolore, doué d'une odeur éthérée, insoluble dans l'eau.

2° *Bromure de butylène monobromé* $C^8H^7Br.Br^2$.

Pour le préparer, on traite le précédent par le brome, en quantités équivalentes. Comme la réaction est énergique, il faut avoir soin d'effectuer l'opération dans un mélange réfrigérant. On décante le produit, on le lave avec une dissolution très étendue de potasse, pour enlever un peu de brome libre, puis on le soumet à la distillation : presque tout passe entre 208-215° ; toutefois, il se dégage beaucoup d'acide bromhydrique et il reste dans la cornue un résidu charbonneux.

C'est un liquide plus lourd que l'eau, huileux, qui se décompose partiellement à la distillation.

3° *Butylène bibromé*. $C^8H^6Br^2$.

On l'obtient en traitant le bromure de butylène monobromé par une solution alcoolique de potasse caustique ; il faut avoir soin de refroidir le récipient et de n'ajouter que peu à peu la solution alcaline concentrée ; il se dépose immédiatement du bromure de potassium.

On distille le liquide surnageant : en recueillant ce qui passe entre 140-150°, on obtient un liquide incolore, mobile, répondant à la formule d'un butylène bibromé.

4° *Bromure de butylène bibromé*, $C^8H^6Br^2,Br^2$.

En mélangeant 5 p. de butylène avec 5,8 p. de brome, il y a dissolution et la réaction s'effectue lentement du jour au lendemain, car elle finit par se prendre en une masse cristalline. On lave les cristaux avec une solution étendue de potasse, on les sèche, puis on les fait cristalliser dans l'éther ou mieux dans l'alcool bouillant.

Le bromure de butylène bibromé est un beau corps cristallisé, inaltérable à l'air, non volatil à la température ordinaire, soluble dans l'éther et dans l'alcool, surtout à chaud, dont les cristaux affectent sous le microscope une disposition analogue à celle du chlorhydrate d'ammoniaque.

Il commence à s'altérer vers 120°, pour se décomposer vers 200°, sans entrer en fusion.

1. *Bull. de la Société chimique de Paris*, p. 162, 1815.

CROTONYLÈNE

C^8H^6.

Ce carbure d'hydrogène a été obtenu par E. Caventou en traitant le butylène monobromé, décrit plus haut, par une dissolution alcoolique d'éthylate de soude, selon la méthode de Sawitsch. Après quelques heures d'action, à la température de l'eau bouillante, la réaction est complète :

$$C^8H^7Br + C^4H^5NaO^2 = NaBr + H^2O^2 + C^8H^6.$$

Le crotonylène est un liquide très volatil qui bout vers 18 à 20°. Il a une odeur très forte, légèrement alliacée ; il brûle avec une flamme éclairante, fuligineuse. Sa densité de vapeur a été trouvée égale à 1,936. Théorie :

$$\frac{8 \times 0,83 + 0,0693 \times 12}{4} = 1,868.$$

Comme le brome s'y combine avec une grande énergie, il convient d'opérer dans un mélange réfrigérant et d'ajouter le brome peu à peu.

On obtient ainsi un bibromure, $C^8H^6Br^2$, qui passe entre 148 et 158° et qui ne peut être distillé sans décomposition notable.

Ce dibromure, qui paraît isomérique avec le butylène bibromé, abandonné pendant plusieurs jours avec du brome en excès, se prend en une masse cristalline, par suite de la fixation de deux équivalents de brome, ce qui fournit un *tétrabromure de crotonylène*, $C^8H^6Br^4$.

Le carbure C^8H^6 présente avec l'acide crotonique, d'après sa formule, une relation analogue à celle que l'on observe, par exemple, entre l'éthylène et l'acide acétique :

C^8H^6 Crotonylène.	C^4H^4 Éthylène.
$C^8H^6O^4$ Acide crotonique.	$C^4H^4O^4$ Acide acétique.

Néanmoins, le crotonylène ne précipite pas le réactif cuivreux ammoniacal et ne doit pas être considéré comme le véritable homologue supérieur de l'allylène et de l'acétylène.

Pour obtenir le carbure acétylénique répondant à la formule C^8H^6, il faut utiliser la méthode générale qui a été découverte par M. Friedel : chlorer l'homologue supérieur de l'acétone et enlever tout le chlore à l'état d'acide chlorhydrique :

$$C^8H^8O^2 + PhCl^5 = C^8H^8Cl^2 + PhCl^3O^2.$$
$$C^8H^8Cl^2 - 2HCl = C^8H^6.$$

Cette réaction a été réalisée par Bruylands : on traite le *méthylpropionyle* par le perchlorure de phosphore, ce qui fournit un chlorure de butylène, analogue au méthylchloracétol, bouillant à 95-97° ; la potasse alcoolique convertit ce chlorure en un chlorobutylène qui bout à 55° et qui donne, sous l'influence du même réac-

tif, un *crotonylène* bouillant à 18°, présentant les caractères acétyléniques vis-à-vis des solutions ammoniacales d'argent et de cuprosum.

En faisant réagir l'acétylène sur l'éthylène au rouge sombre, M. Berthelot a obtenu un carbure pyrogéné très simple, l'*éthylacétylène;* il résulte de la combinaison des deux gaz et présente la composition du crotonylène :

$$C^4H^2 + C^4H^4 = C^4H^2(C^4H^4) = C^8H^6.$$

Ayant observé que le crotonylène prend naissance aux dépens des huiles de pétrole au rouge sombre, M. Prunier a soupçonné que ces deux carbures d'hydrogène pouvaient être identiques.

Pour vérifier cette conjecture, il a préparé l'éthylacétylène en faisant passer au rouge sombre un mélange à volumes égaux d'acétylène et d'éthylène. Pour avoir un rendement satisfaisant, il est bon de chauffer un peu au-dessous du rouge et de faire passer rapidement les gaz, préalablement mélangés, dans un tube à combustion, de manière à éviter l'action prolongée de la chaleur.

On dirige les gaz qui proviennent de la réaction dans des flacons contenant du brome; on réunit les liqueurs bromées et on les abandonne pendant 48 heures au contact d'un léger excès de brome : tout l'éthylacétylène passe alors à l'état de tétrabromure, $C^8H^6Br^4$.

Pour isoler ce tétrabromure, on se débarrasse de la majeure partie du liquide, et surtout du bromure d'éthylène, en chauffant jusqu'au voisinage de 150°. Le résidu est repris par l'alcool bouillant; à l'évaporation spontanée, on obtient du premier coup une belle cristallisation.

Après deux ou trois cristallisations dans l'alcool ou dans l'éther, on isole des cristaux nacrés, qui fondent à 113-115° et que l'on peut distiller sans décomposition notable.

La composition de ce carbure, ses cristaux caractéristiques, son point de fusion démontrent qu'il est identique avec le tétrabromure de crotonylène.

Cette identité n'a d'ailleurs rien d'étonnant, les deux carbures ayant pris naissance dans des réactions pyrogénées analogues. En définitive, le crotonylène n'est autre chose que l'éthylacétylène, dont l'aldéhyde et l'acide crotonique sont vraisemblablement les dérivés oxydés :

Acétylène	$C^4H^2(=)$
Crotonylène et éthylacétylène	$C^4H^2(C^4H^4)$
Aldéhyde crotonique.	$C^4H^2(C^4H^4)O^2$
Acide crotonique	$C^4H^2(C^4H^4)O^4$.

CHAPITRE V

CARBURE A DIX ÉQUIVALENTS DE CARBONE

Comme pour les carbures qui renferment 8 équivalents de carbone, on trouve encore ici des carbures qui répondent à quatre types différents :

1° *L'hydrure d'amylène et ses isomères.* . . . . . . $C^{10}H^{12}$
2° *L'amylène et ses isomères.* . . . . $C^{10}H^{10}$
3° *Le valérylène et ses isomères.* . . . . $C^{10}H^{8}$
4° *Le valylène.* . . . . $C^{10}H^{6}$.

Les isoméries sont dues à ce que les carbures à 10 équivalents de carbure peuvent prendre naissance dans des réactions très différentes les unes des autres, modes de génération qui ne donnent pas des composés identiques. C'est ainsi que le méthylbutylène, $C^{2}H^{2}(C^{8}H^{8})$, est isomérique avec l'éthylpropylène, $C^{4}H^{4}(C^{6}H^{6})$, etc.

I

HYDRURE D'AMYLÈNE

Formules { Équiv. . . . . $C^{10}H^{12} = C^{6}H^{6}(C^{4}H^{6}) = C^{6}H^{6}[C^{2}H^{2}(C^{2}H^{4})]$
Atomes . . . . $C^{5}H^{12} = CH^{3}-CH^{2}-CH \langle {CH^{3} \atop CH^{3}}$.

Syn. : *Hydrure d'amyle.—Hydrure de penthyle.—Pentane.—Diméthypropane.*

L'hydrure d'amylène, ainsi que ses isomères possibles, est un carbure saturé qui ne peut se modifier que par substitution.

Il a été découvert par Frankland. On l'a retrouvé dans les parties les plus volatiles des pétroles d'Amérique (Pelouze et Cahours) ; dans les huiles légères provenant de la distillation du cannel-coal et du bog-head. Il a été obtenu synthétiquement par M. Berthelot par la réaction de l'hydrogène naissant, c'est-à-dire avec l'acide iodhydrique à 180°, sur la plupart des composés qui renferment 10 équivalents de carbone ; la série camphénique en fournit également.

Il prend encore naissance, en même temps que l'amylène et ses polymères, lorsque l'on attaque par le chlorure de zinc l'alcool amylique, ou le diamyle obtenu avec le zinc et l'iodure d'amyle sec :

$$C^{20}H^{22} = C^{10}H^{12} + C^{10}H^{10}.$$

Enfin, on a observé sa présence dans la distillation sèche des acides gras.

Pour préparer l'hydrure d'amylène d'après la méthode de Frankland, on chauffe en vase clos, à 140°, l'éther amyliodhydrique avec du zinc et de l'eau :

$$C^{10}H^{11}I + Zn^2 + H^2O^2 = ZnI + ZnHO^2 + C^{10}H^{12}.$$

Ou encore on traite le zinc-amyle par l'eau :

$$Zn^2 \left\{ \begin{matrix} C^{10}H^{11} \\ C^{10}H^{11} \end{matrix} \right. + 2H^2O^2 = 2C^{10}H^{12} + 2(ZnHO^2).$$

On l'extrait facilement des pétroles d'Amérique où il existe en grande quan Il suffit d'opérer sur les parties les plus volatiles et de recueillir, par distillation fractionnée, ce qui passe à 30-32°; on purifie le liquide en le maintenant en contact avec l'acide sulfurique concentré, on le lave avec une dissolution de carbonate de soude, on le sèche sur du chlorure de calcium fondu ; et, finalement, on distille ce qui passe à la température de 30°.

Ainsi obtenu, l'hydrure d'amylène est un liquide incolore, très mobile, très volatil, ayant une odeur éthérée. Sa densité à 17° est égale à 0,628 ; à 14°2, à 0,638 (Pelouze et Cahours) ; sa densité de vapeur a été trouvée égale à 2,577-2,538. Théorie : 2,535. Il bout à 30° et ne se solidifie pas à —24°.

Il est très inflammable et brûle avec une flamme éclairante ; c'est surtout à sa présence que les pétroles d'Amérique doivent leur inflammabilité.

Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et mieux encore dans l'éther. Il dissous avec facilité les matières grasses.

D'après Pelouze et Cahours, il est identique avec celui qui a été obtenu par Frankland au moyen de l'iodure d'amyle et du zinc.

Porté rapidement à la température rouge, l'hydrure d'amylène se décompose partiellement en hydrogène et en amylène,

$$C^{10}H^{12} = C^{10}H^{10} + H^2,$$

en acétylène et en hydrure de butylène :

$$2C^{10}H^{12} = 2C^8H^{10} + C^4H^2 + H^2.$$

Dans cette décomposition, il fournit donc son homologue inférieur, l'hydrure de butylène. En réalité, la réaction est plus complexe : l'hydrure de butylène éprouvant à son tour une transformation analogue, se dédouble, d'une part, en butylène et en hydrogène, d'autre part, en hydrure de propylène et hydrogène :

$$C^8H^{10} = C^8H^8 + H^2$$
$$2C^8H^{10} = 2C^6H^8 + C^4H^2 + H^2.$$

Semblablement, l'hydrure de propylène engendre du propylène, de l'hydrure d'éthylène, de l'acétylène et de l'hydrogène. Enfin, on a vu précédemment que l'hydrure d'éthylène se transforme par la chaleur, partie en éthylène, partie en formène et en acétylène. En outre, au moment de leur formation, ces carbures peuvent réagir les uns sur les autres et engendrer de nouvelles combinaisons : ainsi s'explique la production du crotonylène dans la décomposition pyrogénée de l'alcool amylique par la combinaison de l'éthylène avec l'acétylène :

$$C^4H^2 + C^4H^4 = C^8H^6.$$

« En résumé, dit M. Berthelot, l'hydrure d'amylène, chauffé au rouge, donne naissance à une double série de carbures homologues,

$$C^{2n}H^{2n} \text{ et } C^{2n}H^{2n-2} ;$$

en même temps se forme l'acétylène qui constitue le lien général de ces métamorphoses, et dont la formation entraîne, par une conséquence nécessaire, celle de la série de ses dérivés [1]. »

Cette décomposition de l'hydrure d'amylène est le type d'une multitude de réactions analogues.

L'hydrure d'amylène s'échauffe au contact du chlore, même à la lumière diffuse et à la température ordinaire. En évitant la présence d'un excès de gaz, après lavage avec une solution de carbonate de soude et dessiccation sur du chlorure de calcium, on obtient à la distillation fractionnée un liquide bouillant à 98-103° et dont les propriétés se confondent avec celles de l'iodure d'amyle ou éther amyliodhydrique, $C^{12}H^{11}Cl$.

D'ailleurs, traité par une dissolution alcoolique de monosulfure de potassium, ce dérivé chloré par substitution se transforme en un liquide qui présente tous les caractères du sulfure d'amyle ; avec le sulfhydrate de sulfure de potassium, on obtient le mercaptan méthylique; avec une solution alcoolique de potasse, de l'amylène bouillant à 35-36°, etc.

A chaud, vers 100°, sous l'influence prolongée du chlore, l'hydrure d'amylène se change en un liquide épais d'où l'on peut isoler par distillation un dérivé tétrachloré, $C^{10}H^8Cl^4$, bouillant vers 240°, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther, donnant avec la potasse alcoolique un amylène trichloré, $C^{10}H^7Cl^3$, qui bout vers 200° (Bauer).

Isomères.

Les isomères probables de l'hydrure d'amylène sont encore peu connus. On a signalé comme tels :

1° Le *pentane normal*, auquel la théorie atomique assigne la formule rationnelle

$$CH^3-CH^2-CH^2-CH^2-CH^3.$$

Il paraît exister en petite quantité dans les pétroles d'Amérique, dans les huiles de Cannel-coal et du boghead. C'est un liquide incolore, très mobile, bouillant à 37-39°, difficile à obtenir à l'état de pureté.

2° Le *tétraméthylméthane*, $C(CH^3)^4$, que l'on obtient par l'action du zinc-méthyle sur le chlorure d'acétone ou l'iodure d'alcool butylique tertiaire, liquide incolore, très mobile, bouillant à 9°5 et se solidifiant à —20° en cristaux semblables à ceux du chlorhydrate d'ammoniaque sublimé.

L'hydrure d'amylène ordinaire est le *diméthylpropane ;* il se rencontre dans les pétroles et on a vu qu'il s'obtient à l'aide de l'iodure d'amyle ou par l'action du chlorure de zinc sur l'alcool amylique de fermentation.

1. *Traité élémentaire de Chimie organique*, t. I, p. 114, 2e édition.

II

AMYLÈNE

Formules { Équiv. . . . . $C^{10}H^{10} = C^4H^2(C^2H^2C^2H^2(C^2H^4))$
Atom. . . . . $C^5H^{10} = {CH^3 \atop CH^3}{>}C = CH\text{-}CH^3$.

Historique.

Syn. : *Triméthyléthylène.*

L'amylène a été découvert par Balard en 1844 : c'est le troisième homologue de l'éthylène. Il est l'origine d'une multitude de composés, composés d'autant plus nombreux qu'il existe plusieurs corps répondant à la formule $C^{10}H^{10}$.

L'amylène est assez stable, bien qu'il ait une grande tendance à se polymériser; par déshydrogénation, il peut perdre successivement deux et quatre équivalents d'hydrogène.

M. Berthelot l'a combiné aux hydracides, et M. Wurtz a reconnu que ces combinaisons étaient isomériques avec les véritables éthers amyliques. L'amylène a été étudié par plusieurs chimistes, notamment par Bauer, Buff, Carius, Eltekoff, Ermolaiew, Etard, Flavitzky, Lippemann, Reboul, Wurtz, Wyschnegradsky.

Formation-Préparation.

Il se forme :

1° En déshydrogénant l'hydrure d'amylène ;

2° En enlevant le brome du bromure d'amylène ;

3° En décomposant l'alcool amylique par le chlorure de zinc ;

4° En combinant le formène naissant avec le butylène naissant :

$$C^8H^8 + C^2H^4 - H^2 = C^{10}H^{10},$$

ou encore par condensation directe du formène naissant :

$$5\,(C^2H^4 - H^2) = C^{10}H^{10},$$

dernière condensation polymérique qui s'observe dans la distillation sèche des acétates, source ordinaire du formène, et qui s'accompagne des homologues inférieurs : butylène, propylène, éthylène.

On prépare l'amylène ordinaire au moyen du chlorure de zinc et de l'alcool amylique :

$$C^{10}H^{12}O^2 - H^2O^2 = C^{10}H^{10}.$$

A froid, l'alcool amylique ne se dissout pas dans une solution de chlorure de zinc, même très concentrée ; à chaud, le mélange s'effectue et on obtient un liquide homogène qui commence à distiller vers 130° ; en soumettant de nouveau le produit condensé à la distillation, l'ébullition commence vers 60° et la température s'élève graduellement jusque vers 300° (Balard).

Par distillation fractionnée, on finit par isoler un liquide très volatil, très fluide,

ayant une odeur éthérée qui rappelle celle des choux pourris, et répondant à la formule $C^{10}H^{10}$, car il a pour densité de vapeur 2,6 (Théorie 2.45).

Lorsque l'on traite par le chlorure de zinc le résidu qui a fourni l'amylène, et que l'on distille de nouveau en cohobant plusieurs fois les mêmes produits, on obtient une huile qui commence à bouillir vers 160° et dont le point d'ébullition s'élève graduellement jusqu'à près de 300°. On peut en isoler les corps suivants :

1° Le *diamylène*, qui bout à 160° et qui possède une odeur analogue à celle de l'essence de térébenthine, ayant pour densité 4,9 et répondant à la formule $C^{20}H^{20}$.

D'après Bauer, le diamylène de Balard bout à 165° et sa densité à zéro est égale à 0,777.

2° Le *triamylène*, $C^{30}H^{30}$, qui bout vers 250°; sa densité est égale à 0,8139, et sa densité de vapeur à 7,6 (théorie 7,4).

3° Le *tétramylène*, $C^{40}H^{40}$, qui bout de 290° à 300°, ayant pour densité à zéro 0,871. Il a une odeur aromatique très agréable qui contraste avec celle des deux précédents.

Il existe encore des produits plus condensés, constituant également des polymères de l'amylène et qui prennent naissance sous la double influence du chlorure de zinc et de la chaleur.

La formation de ces polymères diminue assez le rendement en amylène pour qu'il y ait avantage à modifier le procédé de préparation indiqué plus haut.

On a proposé de mettre en contact pendant deux jours, et en agitant fréquemment, parties égales d'alcool amylique et de chlorure de zinc fondu, bien pulvérisé à l'abri de l'humidité. On distille ensuite le mélange, on le rectifie au bain-marie, de manière à recueillir par distillation fractionnée tout ce qui passe vers 39°.

On a aussi recommandé d'introduire le chlorure de zinc dans une grande cornue tubulée en verre ou mieux en métal; le sel étant en fusion, on y fait tomber un mince filet d'alcool amylique et l'on condense les vapeurs qui s'échappent de la cornue dans un long réfrigérant à courant d'eau. On sépare l'amylène par distillation fractionnée ; on le débarrasse ensuite de la petite quantité de liquide isomérique qu'il renferme en l'agitant quelques minutes avec de l'acide sulfurique étendu d'un demi-volume d'eau. Ainsi purifié, l'amylène se combine à l'acide iodhydrique en donnant un iodhydrate qui bout à 125° (Etard).

L'amylène, plus ou moins mélangé à des isomères, prend encore naissance par la décomposition du chlorure d'amyle par la potasse caustique; par celle de l'iodure d'amyle au moyen de l'amalgame de zinc; par la décomposition de la cyanine, de l'hydrate d'amylène sous l'influence de la chaleur ; de l'iodhydrate d'amylène, traité par l'oxyde d'argent; du bromure d'amylène, par le cuivre et l'eau. On l'obtient encore dans la distillation sèche des acétates, des butyrates, des acides gras, notamment de l'acide oléique, du bog-head, de plusieurs matières résineuses, etc.

L'amylène commercial n'est pas un produit pur. Lorsqu'on le traite par l'acide sulfurique, la moitié environ se dissout en formant de l'acide sulfoamylique, que l'on peut transformer par l'action de l'eau et des alcalis en diméthyléthylcarbinol ; la partie non soluble est constituée par un mélange d'hydrure d'amylène et d'un amylène isomérique dont l'iodure engendre le méthylisopropylcarbinol (20 %).

En somme, l'amylène commercial ne renferme guère plus de la moitié de son poids d'amylène ordinaire ou triméthyléthylène (Wyselnegradsky).

Ainsi obtenu, l'amylène se présente sous forme d'un liquide mobile, incolore, doué d'une odeur alliacée, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Propriétés.

Il bout à 35-36°; les chiffres 39° (Balard), 43° (Kékulé) sont trop élevés. Ces points d'ébullition variables indiquent combien il est difficile d'avoir un produit tout à fait pur, privé d'isomères ou d'autres matières étrangères. Sa densité à zéro est égale à 0,68.

Il est dépourvu de pouvoir rotatoire.

Il fixe directement le chlore, le brome, les hydracides, le peroxyde d'azote, les chlorures de soufre, l'acide hypochloreux, l'acétate de chlore, le chlorure d'amyle, l'iodure de cyanogène, l'oxychlorure de carbone, etc.

A basse température, vers —17°, le chlore est absorbé par l'amylène, sans dégagement sensible d'acide chlorhydrique, avec formation d'un dichlorure, $C^{20}H^{20}Cl^2$. A chaud, on obtient :

1° De l'amylène chloré, $C^{10}H^9Cl$, bouillant à 90-95° ;

2° Du chlorure d'amylène chloré, $C^{10}H^9Cl,Cl^2$, corps qui cristallise en masses camphrées ;

3° Du chlorure d'amyle dichloré, $C^{10}H^8Cl^2,Cl^2$, liquide pesant, limpide, qui bout à 230-240° (Bauer).

Le brome se combine à l'amylène pour former un dibromure

$$C^{10}H^{10}Br^2,$$

bouillant à 170-080°, sans décomposition notable.

La potasse alcoolique décompose ce corps en amylène bromé, bouillant à 100-110°, lequel peut se combiner au chlore ou au brome pour former un chlorure ou un bromure cristallisable (Bauer) :

$$C^{10}H^9Br,Br^2, \qquad C^{10}H^9Br,Cl^2.$$

A 150°, la potasse alcoolique transforme l'amylène bromé en éther $C^{10}H^8(C^4H^6O^2)$ (Eltekoff).

Lorsque l'on chauffe l'amylène bromé, obtenu en partant de l'alcool amylique de fermentation, avec son volume d'acide sulfurique concentré, il se forme un liquide très dense que l'on peut séparer sous pression réduite :

1° En bromure bouillant à 175-180°, qui est du bromure d'amylène bromé, $C^{10}H^9Br.Br^2$;

2° En une acétone, $C^{10}H^{10}O^2$, liquide aromatique à odeur agréable, plus léger que l'eau, ayant pour densité à zéro 0,832 (G. Bouchardat). Le bromure d'amylène, longtemps chauffé avec de l'eau, perd de l'acide bromhydrique et finit par se transformer en oxyde d'amylène, $C^{10}H^{10}O^2$.

Il est isomère :

1° Avec le bromure que l'on obtient en traitant l'aldéhyde isovalérique par le bromochlorure de phosphore (Bruylands) ;

2° Avec celui que l'on obtient en attaquant par le même réactif le croton méthylpropylique;

3° Avec le dérivé du valérylène, $C^{10}H^{8},2HBr$, qui bout à 180° (Reboul).

L'action des acides sur l'amylène conduit à des résultats intéressants.

Une solution aqueuse d'acide hypochloreux dissout très facilement l'amylène : il se forme de l'amylglycol chlorhydrique, liquide incolore, très mobile, bouillant à 155°, dont l'odeur rappelle celle de l'acide valérianique. Pour réussir cette synthèse, la solution ne doit pas renfermer plus de 2 0/0 d'acide hypochloreux et il faut faire réagir les deux corps en quantités équivalentes (Carius) :

$$C^{10}H^{10} + ClHO^{2} = C^{10}H^{11}ClO^{2}.$$

Avec l'eau oxygénée, en solution chlorhydrique concentrée, l'amylène engendre directement l'amylglycol, les deux corps se combinant à équivalents égaux :

$$C^{10}H^{10} + H^{2}O^{4} = C^{10}H^{12}O^{4}.$$

L'acide sulfurique concentré dissout l'amylène avec dégagement de chaleur ; il ne se forme pas d'acide amylsulfurique, comme on devait s'y attendre, mais de l'acide amyléno-sulfurique (Berthelot), puis le carbure se sépare en partie, profondément modifié : il s'est alors transformé en polymères, tels que le diamylène, le triamylène, etc. Le chlorure de zinc produit exactement le même effet, comme l'a constaté Bauer.

Avec les hydracides, il forme directement un chlorhydrate, un bromhydrate, un iodhydrate, que l'on peut transformer en éther à oxacides, puis en hydrate d'amylène, $C^{10}H^{10}O^{2}$, corps isomère avec l'alcool amylique ordinaire (Wurtz).

Toutefois, on peut préparer un alcool amylique véritable en prenant pour point de départ l'amylène : il suffit de transformer ce dernier en hydrure d'amylène, et celui-ci en éther amyliodhydrique, lequel donne par substitution de l'alcool amylique :

$$C^{10}H^{11}Cl + H^{2}O^{2} = HCl + C^{10}H^{10}(H^{2}O^{2}).$$

Les réactions que l'amylène éprouve sous l'influence de l'hydrogène naissant et de l'oxygène sont entièrement semblables à celles de l'éthylène et du propylène, ce qui dispense d'insister.

Dans la théorie atomique, l'amylène ordinaire est considéré comme du *triméthyléthylène* :

$$\begin{matrix}CH^{3}\\CH^{3}\end{matrix} > C = CH - CH^{3} = CH(CH^{3})^{3}.$$

Il correspond à l'hydrure d'amylène ordinaire.

Il prend naissance, en même temps que ses isomères, dans l'attaque de l'alcool amylique par le chlorure de zinc, lorsque l'on chauffe avec de la potasse alcoolique l'iodure d'isopropylcarbinol ou l'iodure d'amyle tertiaire. Il se combine avec l'acide iodhydrique pour donner l'iodure d'amyle tertiaire.

ISOMÈRES DE L'AMYLÈNE.

Ces isomères sont nombreux, mais ils sont encore assez mal connus et les formules atomiques qu'on leur attribue ne doivent être admises qu'avec réserve.

1° *Éthyle-allyle.*

Formules { Équiv. . . . . $C^6H^4 (C^4H^6)$.
Atom. $\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^3H^5 \end{matrix}\right\} = CH^3 - CH^2 - CH^2 - CH = CH^2$

L'éthyle-allyle ou *amylène normal* a été préparé par M. Wurtz en chauffant au bain-marie de l'iodure d'allyle et du zinc-éthyle, en quantités équivalentes.

La réaction s'effectue dans des tubes scellés très résistants, le mélange gazeux n'occupant guère que le 1/5 de la capacité totale, afin d'éviter les explosions; elle est très complexe, car il se forme simultanément de l'éthylène, du propylène, de l'hydrure d'amylène, un liquide iodé, des carbures condensés, notamment du diamylène.

C'est un liquide qui bout à 38-39° et qui se rapproche beaucoup de l'amylène; mais à 100°, il donne avec l'acide iodhydrique un iodhydrate qui bout à 146°, sous la pression de 0,763, tandis que l'iodhydrate ordinaire bout à 129° seulement. La densité de ce dérivé est égale à 1,5219 à la température de 11°, et à 1,537 à zéro (Wurtz); l'acétate d'argent le transforme en un éther amylacétique qui fournit à la saponification un hydrate d'éthylallyle bouillant à 120°, donnant par oxydation une acétone, puis les acides acétique et propionique.

Le brome transforme l'éthyle-allyle en un bromure bouillant vers 180°.

2° *Isoamylène.*

Formules { Équiv. $C^8H^4 (C^2H^6)$.
Atom. $\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>CH - CH = CH^2 = C^3H^4 \left\{\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3. \end{matrix}\right.$

On le prépare par l'action de la potasse alcoolique sur l'iodure de l'alcool amylique de fermentation. Il se forme probablement, en même temps que l'amylène ordinaire, par la distillation du même alcool en présence du chlorure de zinc.

Liquide incolore, bouillant à 25°, se combinant à l'acide iodhydrique pour former l'iodure de méthylisopropylcarbinol. Avec le brome, il donne un bromure bouillant à 185-190°, qui se décompose partiellement à la distillation.

D'après Wischnegradsky, l'*isoamylène* ou *isopropyléthylène* peut être obtenu à l'état de pureté de la manière suivante :

L'amylène que l'on obtient par l'action de la potasse alcoolique sur l'iodure d'amyle de fermentation, doué d'un pouvoir rotatoire égal à + 2,9, n'est qu'un

produit secondaire, la plus grande portion de l'iodure se transforme en éther éthylamylique :

$$C^{10}H^{11}I + C^4H^5KO^2 = KI + C^{10}H^{10}(C^4H^6O^2).$$

Si l'on transforme cet éther en iodure d'amyle, on constate que ce dernier a perdu son pouvoir rotatoire à peu près complètement et que l'amylène qui en dérive bout à 21-22° : c'est l'isopropyléthylène à l'état de pureté complète, car il ne donne que des dérivés du méthylisopropylcarbinol.

3° *Éthylpropylène.*

Formules { Équiv. . . . . . $C^4H^2(C^2H^8)$
Atom. $CH^3 - CH = CH - CH^2 - CH^3 = C^2H^2 \left\{ \begin{matrix} CH^3 \\ C^2H^5 \end{matrix} \right.$

L'*éthylpropylène* ou *éthylène méthyléthylique symétrique* s'obtient par l'action de la potasse alcoolique sur l'iodure de diéthylcarbinol (Wagner et Saytzeff) ou de méthylpropylcarbinol. Il se forme partiellement encore lorsque l'on attaque le chloroforme par le zinc-éthyle (Beilstein et Rieth).

Il bout à 36° sous la pression de 0,74; il se combine à l'acide iodhydrique pour former un iodure qui a pour densité à zéro 1,537 et qui distille à 145-146°. Il donne avec le brome un bromure qui bout à 178° et qui a pour densité 1,7087 à zéro. Le dérivé monobromé s'obtient en attaquant par la soude, à froid, le cotonate bibromé $C^{12}H^{10}Br^2O^4$ (Fittig) :

$$C^{12}H^{10}Br^2O^4 = C^{10}H^9Br + C^2O^4 + HBr.$$

4° *Éthylméthylvinylène.*

Formules { Équiv. . . . . $C^4H^2[C^2H^2(C^2H^6)]$
Atom. . . . . $\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 - CH^2 \end{matrix} > C = CH^2$

L'*éthylméthylvinylène* ou *éthylméthyléthylique non symétrique* s'obtient en traitant l'iodure isoamylique par la potasse alcoolique ou l'alcool isoamylique par le chlorure de zinc; en même temps, il se forme de l'isopropyléthylène (Wyschnegradsky). On l'obtient également par l'action de la potasse alcoolique par l'iodure de l'alcool amylique actif (Lebel).

Il bout à 31-32°; sa densité à zéro est égale à 0,67. Il se combine facilement aux hydracides. Il est d'ailleurs inactif.

On a encore signalé la formation des amylènes dans des conditions très-diverses :

1° Avec le chlorure isoamylique chloré et le sodium :

$$C^{10}H^{10}Cl.Cl + Na = 2NaCl + C^{10}H^{10}$$

Liquide bouillant à 28-30°, ayant pour densité 0,679 à zéro. Probablement identique avec l'éthylène méthyléthylique non symétrique.

2° En distillant le savon calcaire d'huile de foie de morue (Varren, Storer). Liquide bouillant à 34°,5-35°,6.

3° Avec la paraffine surchauffée (Thorpe, Young). Liquide bouillant à 36-37°.

4° En distillant les hydrocarbures de Pechelbronn, ce qui fournit un mélange de 2 amylènes, l'un qui se combine à froid avec l'acide chlorhydrique, l'autre qui ne s'y combine qu'à haute température (Lebel). Le premier paraît être de l'amylène ordinaire et le second de l'éthylpropylène.

VALÉRYLÈNE

Formules { Équiv. . . . . $C^{10}H^8$
Atom. . . . . $C^5H^8 = \frac{CH^3}{CH^3} > C = C = CH^2$.

Le valérylène a été découvert par M. Reboul.

On l'obtient en chauffant le bromure d'amylène, vers 140°, avec une solution concentrée de potasse alcoolique. Lorsque l'action est terminée, ce qui exige quelques heures de chauffe, on distille le liquide séparé à l'aide de l'eau. Ce qui passe entre 44-46° est le valérylène.

C'est un liquide incolore très mobile, à peu près insoluble dans l'eau, possédant une odeur alliacée très prononcée. La densité de vapeur est égale à 2,35 (Théorie : 2,35). A l'origine, on l'a considéré à tort comme un homologue de l'acétylène : il ne précipite pas une dissolution ammoniacale de chlorure cuivreux.

Fortement refroidi, il se combine lentement au brome, en donnant à la fois un *dibromure*, $C^{10}H^8Br^2$, et *tétrabromure*, $C^{10}H^8Br^4$, mélange que l'on peut séparer par distillation.

Le dibromure bout à 166-167°. Il s'unit au brome, qui le transforme facilement en tétrabromure, liquide épais qui ne se solidifie pas à — 10°.

Lorsque l'on soumet directement le mélange des deux bromures à l'action de la potasse alcoolique, la réaction est complexe et on peut isoler du produit traité par l'eau, puis distillé, les quatre corps suivants :

1° Du dibromure de valérylène bouillant à 170-175°;

2° Un éther bromé, $C^{10}H^9Br$ ($C^4H^6O^2$) ;

3° Du valérylène bromé, $C^{10}H^7Br$, liquide bouillant à 125-128°;

4° Du valylène, $C^{10}H^6$, mélangé à une petite quantité de valérylène.

Le *valérylène bromé* est peu stable, il se colore lentement et ne peut être distillé sans décomposition. Il se combine avec le brome directement, même à basse température. Agité avec une solution ammoniacale de chlorure cuivreux, il se transforme en valylure cuivreux, corps jaune et solide; en même temps, il se produit du bromure cuivreux et de l'eau :

$$C^{10}H^7Br + 2Cu^2O = C^{10}H^5Cu^2 + Cu^2Br + H^2O^2.$$

Chauffé avec de l'acétate d'argent, à température de 100° maintenue pendant huit heures, le dibromhydrate de valérylène fournit à la fois un monoacétate et un diacétate de valérylène. Le premier, qui bout vers 155°, possède une odeur agréable de poires; la potasse le transforme aisément en *hydrate de valérylène*, liquide aromatique, plus léger que l'eau; le second, qui bout vers 205°, est un liquide épais, insoluble dans l'eau, que la potasse décompose en acétate de potassium et probablement en glycol amylénique.

Les combinaisons que le valérylène forme avec les hydracides sont également connues.

Il se combine lentement à froid, rapidement à 100°, avec l'acide chlorhydrique concentré; le produit de la réaction, lavé à l'eau, puis distillé, fournit simultanément un monochlorhydrate et un dichlorhydrate de valérylène :

$$C^{10}H^8HCl\,;\ C^{10}H^82HCl.$$

Le monochlorhydrate est liquide, très mobile, plus léger que l'eau, dans laquelle il ne se dissout pas; il possède une odeur forte, peu agréable, rappelant celle du chlorure d'amyle. Il bout vers 100°.

Le dichlorhydrate bout à 150-152°. Il est plus lourd que l'eau, insoluble dans ce liquide.

Mêlé avec de l'acide bromhydrique très concentré, le valérylène s'échauffe, rougit, et on recueille à la distillation fractionnée deux produits : l'un est un monobromhydrate qui bout à 115°, $C^{10}H^8HBr$, l'autre est un dibromhydrate, $C^{10}H^82HBr$, qui passe vers 280° en se décomposant partiellement.

Le premier de ces composés a la même formule que l'amylène bromé; mais, bien que les points d'ébullition soient les mêmes, ces deux corps sont isomériques, car le monobromhydrate donne un composé liquide avec le brome, tandis que celui-ci fournit avec l'amylène bromé un composé cristallisé.

L'acide iodhydrique fumant s'unit rapidement au valérylène par simple agitation, d'où résulte, comme précédemment, un mélange de monoiodhydrate et de diiodhydrate de valérylène, celui-là ayant été seul isolé à l'état de pureté sous forme d'un liquide lourd, mobile, bouillant à 140-142°.

Isomères et polymères du Valérylène.

L'action de l'acide sulfurique concentré sur le valérylène est si énergique et le dégagement de chaleur si considérable, qu'il ne faut opérer le mélange que peu à peu, en ayant soin de refroidir chaque fois avant d'ajouter une nouvelle quantité d'acide.

De ce liquide, qui semble d'abord homogène, se sépare bientôt une couche huileuse, d'un rouge violacé; on ajoute de l'eau, on décante la couche supérieure et on la traite par une dissolution de potasse ou de carbonate de soude, jusqu'à ce qu'il ne reste plus qu'un liquide presque décoloré.

Ce liquide, soumis à la distillation fractionnée, donne les deux composés suivants :

1° Un *hydrate de divalérylène*, comparable à l'hydrate de diamylène, corps très mobile, aromatique, plus léger que l'eau, bouillant à 175-177°.

Le *trivalérylène*, $3C^{10}H^8 = C^{30}H^{24}$, liquide oléagineux qui distille de 265 à

275°, ayant pour densité 0,862 à la température de 15°. Son odeur rappelle celle de l'essence de térébenthine, qui possède la même composition centésimale, ainsi que le valérylène lui-même.

Le trivalérylène n'est pas, du reste, la seule combinaison polymérique qui résulte de l'action de l'acide sulfurique sur le valérylène. En continuant la distillation au-dessus de 275°, le point d'ébullition augmente constamment, et il passe un liquide de plus en plus oléagineux; en arrêtant la distillation vers 350°, il reste dans la cornue un résidu assez abondant qui se prend en masse demi-solide par le refroidissement et qui n'est qu'un mélange de valérylènes très condensés (Reboul).

Étendu du 1/5 de son volume d'eau, l'acide sulfurique agit encore sur le valérylène, mais d'une façon moins énergique; avec 1/2 volume d'eau ou 1 volume, l'échauffement n'a plus lieu que difficilement et par une agitation prolongée; en outre, la coloration est moins considérable, la formation de l'hydrate étant d'autant plus grande que l'acide est plus étendu, tandis que les polymères se forment en plus petite proportion. Il ne paraît se produire, dans aucun cas, ni hydrate de valérylène, ni divalérylène.

A une température comprise entre 160° et 180°, le chlorure de zinc donne les mêmes résultats.

Ainsi, avec le valérylène, l'acide sulfurique n'engendre ni acide valérylénosulfurique, analogue à l'acide acétyléno-sulfurique, ni *hydrate de valérylène*, correspondant à l'alcool acétylique de M. Berthelot.

La chaleur seule exerce sur le valérylène, comme on devait s'y attendre, une action analogue à celle de l'acide sulfurique et du chlorure de zinc. Après six heures de chauffe, à la température de 250-260°, dans des tubes scellés, remplis d'acide carbonique, on obtient les produits suivants :

1° Un carbure $C^{20}H^{16}$, qui passe après plusieurs rectifications entre 170-186 ;

2° Un produit passant de 240 à 250°;

3° Un résidu ayant une consistance épaisse et contenant un corps solide, analogue au tétratérébenthène.

Le premier produit, dont l'odeur rappelle celle de l'essence de citron et de l'isotérébenthène, bout vers 180°. Il est plus léger que l'eau; sa densité à zéro est égale à 0,848. Sa densité de vapeur est 4,82, ce qui en fait un isomère de l'essence de térébenthine. Par la manière dont il se comporte avec l'acide chlorhydrique, on doit le considérer comme un terpilène particulier, car, en dehors d'un monochlorhydrate, il engendre deux dichlorhydrates que l'on peut transformer en terpinols, l'un liquide et l'autre solide (G. Bouchardat).

Il paraît exister plusieurs isomères du valérylène correspondant aux divers amylènes. On a décrit jusqu'ici les corps suivants :

1° Le *propylacétylène*, $C^5H^2(C^6H^6)$, ou si l'on veut, en atomes,

$$CH^3 - CH^2 - CH^2 - C \equiv CH,$$

que l'on prépare en traitant la méthylpropylacétone chlorée par la potasse alcoolique :

$$C^{10}H^{10}Cl^2 + 2KHO^2 = 2KCl + 2H^2O^2 + C^{10}H^8.$$

Il bout à 48-49°; son odeur est alliacée; il fournit avec le brome un bromure à

odeur camphrée, bouillant à 190°, et un tétrabromure bouillant à 275°, encore liquide à —15°.

Le propylacétylène est le véritable homologue supérieur de l'allylène et de l'acétylène; il précipite en jaune la solution ammoniacale de chlorure cuivreux et en blanc la dissolution argentique, précipités qui ont respectivement pour formules

$$C^{10}H^7Cu^2 \text{ et } C^{10}H^7Ag.$$

2° L'*isopropylacétylène*, qui dérive de l'aldéhyde valérique et auquel on donne pour formule rationnelle

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} > CH - C \equiv CH.$$

L'aldéhyde valérique est d'abord traité par du bromure de phosphore, ce qui donne un *bromure d'amylidène*, $C^{10}H^{10}Br^2$, bouillant entre 170 et 180°, que la potasse transforme à l'ébullition en *bromamylène* bouillant à 110-111°, tandis que le bromalylène de Reboul ne distille qu'à 114-116° :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} > CH - CH - CHBr; \quad \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} > CH - CBr - CH^2$$

Bruylands. Reboul.

Lorsque l'on chauffe en tubes scellés le bromamylène, ainsi préparé, avec de la potasse et que l'on traite le produit de la réaction par l'acide chlorhydrique, puis par l'eau, on obtient, par distillation fractionnée, un liquide mobile, doué de l'odeur des carbures acétyléniques, ayant pour densité 0,652 à la température de 11°. C'est l'isopropylacétylène.

Il forme avec le brome deux bromures, un dibromure et un tétrabromure, qui restent liquides à —20° et qui possèdent une odeur camphrée très prononcée.

Il précipite les solutions ammoniacales d'argent et de cuprosum. La combinaison argentique a pour formule $C^{10}H^7Ag$, tandis que le précipité jaune cuivreux, qui est d'ailleurs très altérable, paraît répondre à la formule $C^{10}H^7Cu^2,H^2O^2$.

3° Le *pseudopropylacétylène*, qui a été préparé par Eltekoff en prenant pour point de départ l'alcool amylique de fermentation que l'on transforme en dibromure, sur lequel on fait agir une solution alcoolique de potasse caustique.

Liquide incolore, mobile, bouillant à 55°.

En partant du dérivé bromé de l'amylène, bouillant à 25°, Flavitzky et Kriloff sont arrivés à des résultats un peu différents; ce corps, par l'action de la potasse alcoolique, donne un valérylène qui bout à 28-30°. Il forme un précipité dans le réactif cuivreux; avec les sels d'argent, un dérivé argentique ayant pour formule $C^{10}H^7Ag$, corps peu stable et un peu explosif. Oxydé par un mélange d'acide sulfurique et d'acide chromique, on obtient de l'acide isobutyrique, lequel se transforme partiellement en acétone et en acide acétique. Il est peut-être identique avec l'isopropylacétylène.

Enfin, en expérimentant sur l'isoamylène, Haubst a préparé un valérylène qui se combine à l'acide chloreux pour former un corps possédant la formule d'un acide chlorobutyrique;

$$C^{10}H^8 + ClO^3HO = C^{10}H^9ClO^4.$$

Cet acide, qui ne paraît pas former des sels bien caractérisés, a pour densité 1,065 à la température de 15°.

4° L'*isoprène*, qui prend naissance dans la distillation sèche du caoutchouc.

C'est un liquide qui bout vers 45°, comme le valérylène, dont il se rapproche du reste beaucoup par la plupart de ses caractères.

Il se combine avec l'acide chlorhydrique pour constituer un monochlorhydrate, $C^{10}H^8,HCl$, qui bout à 86-91° et que l'oxyde d'argent humide transforme en un hydrate alcoolique, $C^{10}H^{10}O^2$, bouillant à 175°. Ce monochlorhydrate est vivement attaqué par le brome qui se fixe sur sa molécule, à la manière d'un composé allylique:

$$C^{10}H^8HCl + Br^2 = C^{10}H^8HCl,Br^2.$$

En solution concentrée à zéro, l'hydracide se comporte autrement; une partie d'isoprène et 15 à 20 p. d'acide réagissent lentement à la température ordinaire; après trois semaines, on peut isoler du mélange par distillation fractionnée :

1° Un liquide qui n'est autre chose que le monochlorhydrate ci-dessus;

2° Un dichlorhydrate, $C^{10}H^{10}2HCl$, qui bout à 145-153° et dont la densité à zéro est égale à 1,079;

3° Un produit fixe, élastique à la manière du caoutchouc; insoluble dans l'eau et dans l'alcool, se gonflant dans l'éther et se dissolvant dans le sulfure de carbone, donnant enfin à la distillation les mêmes produits volatils que le caoutchouc.

Toutefois, il retient avec opiniâtreté environ 1 pour 100 de chlore.

L'isoprène se combine exactement de la même façon avec l'acide bromhydrique. On obtient :

1° Un produit liquide qui distille à 104-108° et qui a pour densité à zéro 1,192;

2° Un corps possédant la composition d'un dibromhydrate, $C^{10}H^8 2HBr$, passant de 175 à 180°, ayant pour densité à zéro 1,625; traité par la potasse, il perd la moitié de son brome et se transforme en un liquide qui bout vers 110°;

3° Une masse élastique analogue au caoutchouc.

L'acide iodhydrique fumant exerce une action énergique : il se forme un mélange de monoiodhydrate, de diiodhydrate et du polymère élastique. Sous l'influence de la chaleur, il se manifeste des réductions très marquées, dès la température de 100°.

En résumé, l'isoprène se comporte comme le valérylène vis-à-vis des hydracides, ces 2 carbures fixant 1 ou 2 molécules d'hydracides pour donner des corps isomériques ou identiques, en tout cas très voisins; seulement, l'isoprène fournit un polymère élastique, ce qui n'a pas encore été réalisé avec le valérylène (G. Bouchardat).

VALYLÈNE

Formules { Équiv. . . . . $C^{10}H^6$
{ Atom. . . . . C^5H^6.

Le *valylène* a été découvert par M. Reboul (1865) en soumettant à l'action de la

potasse alcoolique le bromure de valérylène brut, mélangé de bi et de tétrabromure de valérylène. En distillant le produit de la réaction, on précipite par l'eau une huile lourde dont on peut extraire les corps suivants :

1° Du dibromure de valérylène, $C^{10}H^8Br^2$, liquide qui bout entre 170-175°;

2° Un éther bromé, $C^{10}H^7Br(C^4H^6O^2)$, qui est le produit le plus abondant;

3° Du valérylène bromé, $C^{10}H^7Br$, qui bout entre 125 et 130°;

4° Une petite quantité d'un liquide léger, le *valylène*, qui passe de 45 à 50° et qui est mélangé à un peu de valérylène régénéré.

Le tétrabromure de valérylène, traité de la même manière, donne exactement les mêmes résultats : sous l'influence de la potasse alcoolique, il perd la moitié de son brome et le dibromure, attaqué de trois manières différentes, fournit simultanément :

1° Du valérylène,

$$C^{10}H^8Br^2 - Br^2 = C^{10}H^8;$$

2° Du valérylène bromé :

$$C^{10}H^8Br^2 - HBr = C^{10}H^7Br;$$

3° Du valylène :

$$C^{10}H^8Br^2 - 2HBr = C^{10}H^6.$$

Enfin, comme réaction secondaire, l'alcool s'unit à la plus grande partie du valérylène bromé, au moment où il est mis en liberté.

A basse température, le valérylène bromé se combine au brome pour donner un dibromure et un tétrabromure; traité par le protochlorure de cuivre ammoniacal, il forme un précipité jaune qui est du *valylure cuivreux :*

$$C^{10}H^7Br + 2Cu^2O = C^{10}H^5Cu^2 + Cu^2Br + H^2O^2.$$

Le même composé se produit par l'action directe du sel cuivreux sur le valylène brut, ce qui permet de séparer le valérylène mélangé.

Lavé par décantation à l'eau ammoniacale, puis avec un peu d'alcool, et enfin séché, ce précipité présente les caractères suivants :

Il se décompose brusquement à chaud avec dépôt de charbon; il s'enflamme au contact du brome et l'acide azotique fumant le décompose avec incandescence. Malgré les lavages, il retient toujours une petite quantité de cuivre à l'état d'oxyde, de chlorure ou de bromure cuivreux, suivant son mode de préparation.

Traité par de l'acide chlorhydrique étendu, il dégage du valylène sensiblement pur, lorsque l'on chauffe graduellement le mélange.

A l'état de pureté, le valylène est un liquide léger, mobile, à odeur alliacée, rappelant un peu celle de l'acide cyanhydrique. Il bout à 50°. Traité par le brome, à froid, il donne plusieurs produits, notamment un hexabromure, $C^{10}H^6Br^6$.

On remarquera que la propriété d'échanger un équivalent d'hydrogène contre du cuprosum ou de l'argent n'appartient pas qu'aux carbures acétyléniques, puisqu'un carbure hexatomique de la série $C^{2n}H^{2n-4}$, comme le valylène, jouit également de cette propriété.

CHAPITRE VI

CARBURES A DOUZE ÉQUIVALENTS DE CARBONE

On connaît 5 types de carbures renfermant 12 équivalents de carbone :

1° *L'hydrure d'hexylène et ses isomères* . . . . $C^{12}H^{14}$
2° *L'hexylène et ses isomères* . . . . $C^{12}H^{12}$
3° *Le diallyle et ses isomères* . . . . $C^{12}H^{10}$
4° *Le diallylène et le sorbylène* . . . . $C^{12}H^{8}$
5° *Le dipropargyle et la benzine* . . . . $C^{12}H^{6}$

La benzine, noyau fondamental de la série aromatique, sera étudiée avec les carbures benzéniques.

I

HYDRURE D'HEXYLÈNE.

Formules { Équiv. . . . $C^{12}H^{14} = C^{10}H^{10}(C^2H^4)$
{ Atom. . . . $C^6H^{14} = CH^3 - CH^2 - CH^2 - CH^2 - CH^2 - CH^3$.

Syn. : *Hexane normal.* — *Hydrure de caproylène.* — *Hydrure de méthylamylène.* — *Hydrure de caproyle ou d'hexyle.*

Préparation.

De tous les carbures que l'on peut retirer par distillation fractionnée des pétroles d'Amérique, celui que l'on se procure le plus facilement est l'hydrure d'hexylène. Il passe à 68-70°.

On le purifie par agitation avec l'acide sulfurique, par des lavages à l'eau alcaline, par dessiccation sur le chlorure de calcium fondu, et, finalement, on le rectifie (Pelouze et Cahours).

Il a été retiré par Schorlemmer de l'huile légère provenant de la distillation du cannel-coal.

Il se forme encore lorsque l'on traite divers composés hexyliques et autres corps renfermant 12 équivalents de carbone par l'hydrogène naissant ; par exemple, en hydrogénant par l'acide iodhydrique, à 280°, l'éther amylcyanhydrique (Berthelot) :

$$C^{10}H^{10}(C^2AzH) + 3H^2 = C^{10}H^{10}(C^2H^4) + AzH^3.$$

Le même résultat s'obtient avec le carbure le plus pauvre en hydrogène de la série benzénique, la benzine :

$$C^{12}H^6 + 4H^2 = C^{12}H^{14}.$$

L'hydrure d'hexylène prend encore naissance en mettant en présence le formène et l'hydrure d'amylène naissants, par perte d'hydrogène, synthèse qui peut être effectuée de diverses manières :

1° En attaquant par le sodium un mélange d'éthers méthyliodhydrique et amyliodhydrique, selon la méthode de M. Wurtz :

$$C^2H^3I + C^{10}H^{11}I + Na^2 = 2NaI + C^{10}H^{10}(C^2H^4).$$

2° Par l'électrolyse d'un mélange d'acétate et de caproate de potassium.

3° Lorsque l'on attaque par le sodium l'iodure de propyle, ou lorsque l'on chauffe l'iodure d'hexyle secondaire avec du zinc et de l'alcool.

4° Au moyen de la mannite traitée par l'acide iodhydrique ; elle se transforme d'abord en iodhydrate d'hexylène (Erlenmeyer et Wanklyn), puis en hydrure d'hexylène, en présence d'un excès de réactif, à 275° (Berthelot) :

$$C^{12}H^{14}O^{12} + 12HI = 6H^2O^2 + C^{12}H^{14}.$$

5° En distillant l'acide subérique avec de la baryte :

$$C^{16}H^{14}O^8 - 2C^2O^4 = C^{12}H^{14}.$$

Les synthèses qui précèdent peuvent donner naissance à des isoméries dont il est facile de se rendre compte en principe. En effet, au lieu de faire réagir le formène iodé, C^2H^3I, sur l'hydrure d'amylène iodé, $C^{10}H^{11}I$, il est évident que l'on obtiendra un corps ayant la même composition en attaquant par le sodium un mélange à équivalents égaux d'éthers éthyliodhydrique et butyliodhydrique :

$$C^4H^5I + C^8H^9I + Na^2 = 2NaI + C^8H^8(C^4H^6) = C^{12}H^{14}.$$

Ce qui fournira un ***hydrure d'éthylbutylène***, isomérique ou identique avec l'hydrure de méthylamylène.

Semblablement, on pourra substituer l'hydrure de propylène à l'hydrogène dans l'hydrure de propylène lui-même, ce qui donnera un hydrure de dipropylène :

$$C^6H^6(C^6H^8) ; \text{ etc.}$$

Si ces corps ne sont pas identiques, ils seront *métamères*. C'est à l'expérience à prononcer. On verra plus loin qu'il existe divers carbures métamères répondant à la formule $C^{12}H^{14}$, bien que ces carbures soient en réalité très rapprochés les uns des autres, car les propriétés chimiques sont très analogues et ils ne diffèrent guère entre eux que par quelques propriétés physiques, comme le point d'ébullition, la densité, l'odeur, etc.

Propriétés.

L'hydrure d'hexylène, retiré des pétroles, est un liquide incolore, très mobile, ayant une odeur légèrement éthérée ; sa densité à 16° est égale à 0,669 et sa densité de vapeur a été trouvée égale à 2,98 (Théorie : 3,05).

Il bout à la température de 68° (Cahours et Pelouze), à 68-70° (Schorlemmer), à 71°,5 (Gréville). D'après Schorlemmer, l'hydrure d'hexylène des pétroles est mélangé d'une petite quantité d'un isomère qui bout à une température un peu

moins élevée et que l'on peut transformer en alcool hexylique secondaire, tandis que l'hydrure normal engendre un alcool primaire.

L'hydrure d'hexylène est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'esprit de bois, l'éther, l'acétone, l'alcool amylique. Il se dissout dans la liqueur des Hollandais en toute proportion, ainsi que dans la benzine, la nitrobenzine, le sulfure de carbone. C'est un bon dissolvant des huiles, du suif, de la stéarine, de la paraffine, des cires végétales; les corps résineux, comme le copal et la colophane, y sont peu solubles; il en est de même de la plupart des alcaloïdes, excepté la nicotine. Il dissout à chaud l'acide benzoïque, l'azobenzide, la naphtaline, corps qu'il abandonne à l'état cristallisé par le refroidissement.

Il prend feu à l'approche d'une bougie et brûle avec une flamme très éclairante. Cette dernière propriété, jointe à son pouvoir dissolvant très étendu, permet de l'utiliser dans l'éclairage et pour enlever les taches de graisse.

Il est d'une stabilité remarquable, même vis-à-vis des réactifs les plus énergiques. Les acides azotique et sulfurique au maximum de concentration, la liqueur nitrosulfurique, l'anhydride phosphorique, n'ont pas d'action sensible à la température ordinaire; il en est de même du brome, des métaux alcalins, des corps oxydants, etc.

Soumis à l'action d'un courant lent de chlore, pendant quelques heures, à la lumière diffuse, il jaunit d'abord; le mélange s'échauffe peu à peu et il se dégage de l'acide chlorhydrique en abondance. Lorsque la réaction est terminée et que l'on soumet le produit à la distillation, la température s'élève progressivement depuis 70° jusqu'à 120°; on change alors de récipient et on recueille ce qui passe de 120 à 140°, puis de 150 à 175°.

La première portion étant lavée avec une solution alcaline, avec de l'eau pure, et enfin desséchée sur du chlorure de calcium fondu, distille presque complètement de 125 à 128°; c'est de l'*hydrure d'hexylène monochloré*, *éther hexylchlorhydrique* ou *chlorure d'hexyle:*

$$C^{12}H^{14} + 2Cl = HCl + C^{12}H^{13}Cl.$$

En continuant l'action du chlore sur ce premier dérivé chloré, même à la lumière diffuse, il se dégage de l'acide chlorhydrique et l'on obtient des produits de plus en plus chlorés que l'on soumet à des rectifications successives, ce qui fournit :

1° L'*hydrure d'hexylène dichloré*, $C^{12}H^{12}Cl^2$, liquide incolore, limpide, ayant pour densité 1,087 à la température de 20°, et bouillant à 180-184°. C'est l'*éther hexylchlorhydrique monochloré*.

2° L'*hydrure d'hexylène trichloré*, $C^{12}H^{11}Cl^3$, ou *éther hexylchlorhydrique dichloré*, liquide moins mobile que les deux précédents, bouillant à 215-218°, ayant pour densité 1,193 à 20°.

3° L'*hydrure d'hexylène hexachloré*, $C^{12}H^8Cl^6$, qui prend naissance lorsque l'on pousse l'opération jusqu'au bout, sous la double influence de la chaleur et de la radiation solaire. C'est un liquide très stable, qui possède une consistance huileuse et une couleur ambrée; il exhale à chaud une odeur forte, légèrement camphrée; il bout à 285-290° et sa densité à 20° est égale à 1,598.

Il existe évidemment entre ce corps et les précédents deux termes intermédiaires, mais ils n'ont pas été isolés.

Ce dérivé hexachloré ou *éther hexylchlorhydrique quintichloré* est intéressant : soumis à des réactions convenables, il doit fournir par substitution un alcool hexatomique, isomère ou identique avec la mannite :

$$C^{12}H^8Cl^6 + 6H^2O^2 = 6HCl + C^{12}H^{14}O^{12}.$$

Lorsque l'on traite au bain-marie pendant 15 à 20 heures, le 1er dérivé, l'hydrure d'hexylène monochloré, par une solution alcoolique de potasse, on recueille à la distillation un liquide très fluide, bouillant à 68-70°, ayant pour densité 0,7 à 12°, ayant pour formule $C^{12}H^{12}$; c'est de l'*hexylène* qui prend naissance d'après l'équation suivante :

$$C^{12}H^{13}Cl + KHO^2 = KCl + H^2O^2 + C^{12}H^{12}.$$

L'hydrure d'hexylène monochloré est d'ailleurs le point de départ d'une foule de dérivés hexyliques : iodure d'hexyle, mercaptan hexylique, cyanate et cyanurate d'hexyle, dihexylurée, acide caproylique, etc. D'où il suit que le carbure $C^{12}H^{14}$, que l'on peut aisément se procurer avec les pétroles d'Amérique, doit être considéré comme le pivot de tous les corps de la série hexylique.

Parmi les quatre ou cinq modifications possibles répondant à la formule $C^{12}H^{14}$, on a considéré comme distincts les composés suivants :

1° L'*éthyl-isobutyle*, $C^8H^8(C^4H^6)$, ou si l'on veut, dans le langage atomique,

$$CH^3 - CH^2 - CH^2 - CH \begin{matrix} \diagup CH^3 \\ \diagdown CH^3. \end{matrix}$$

On l'obtient par l'action du sodium sur un mélange d'iodure d'éthyle et d'iodure d'isobutyle. Ce corps, qui est un hydrure d'*éthyliso-butylène*, bout à 62° et son poids spécifique à zéro est égal à 0,7011.

2° Le *diisopropyle* ou *hydrure de dipropylène*, $C^6H^6(C^6H^8)$, ou encore,

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \rangle CH - CH \langle \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}$$

On le prépare en attaquant par le sodium une solution d'iodure d'isopropyle dans l'éther.

Il bout à 58° et a pour densité 0,67 à 17°.

Lorsque l'on traite la pinacoline (méthylpseudobutylacétone) par le perchlorure de phosphore, on n'obtient pas le chlorure normal correspondant, $C^{12}H^{12}Cl^2$, mais un mélange des deux chlorures $C^{12}H^{11}Cl$ et $C^{12}H^{12}Cl^2$ (Friedel et Silva). Ce mélange fournit par le brome un chlorobromure $C^{12}H^{10}Cl^2Br^2$. L'oxychlorure de phosphore donne au contraire un chlorure cristallisé, $C^{12}H^{12}Cl^2$, qui est probablement identique avec celui que Schorlemmer a obtenu en chlorant le diisopropyle en présence de l'iode.

Le dérivé bromé du diisopropyle, $C^{12}H^{12}Br^2$, est attaqué en vase clos, vers 140-150°, par l'acétate d'argent, avec formation de bromure d'argent et production d'un liquide bouillant vers 200°, doué d'une odeur éthérée et constituant sans doute un glycol hexylénique. La saponification de cet éther donne naissance à un liquide aromatique, distillant vers 185°, isomère avec la pinacoline; le même oxyde d'hexylène paraît se former lorsque l'on traite par l'eau le dérivé cristallin de Schorlemmer (Silva).

Un hydrure de dipropylène a été obtenu en hydrogénant le diallyle par l'acide iodhydrique (Berthelot), ou en traitant de la même manière un dipropylène iodé, dérivé de la pinacone cristallisée (G. Bouchardat). Ce corps bout à 59°.

3° Le *triméthyléthylméthane*, ou *hydrure d'éthylbutylène*, $C^4H^4(C^8H^{10})$; en atomes :

$$\begin{matrix} C^2H^5 \\ CH^3 \end{matrix} > C < \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}$$

Il s'obtient par l'action du zinc-éthyle sur l'iodure de butyle tertiaire. Il bout à 43-48°.

II

HEXYLÈNE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{12}H^{12}$
Atom . . . . . $C^6H^{12} = CH^3 - CH^2 - CH^2 - CH = CH - CH^3$.

Historique.

Syn. : *Hexylène normal. — α-hexylène. — Propylméthyléthylène.*

Un corps répondant à la formule $C^{12}H^{12}$ a été signalé pour la première fois sous le nom d'*oléène*, par M. E. Fremy, dès l'année 1836, dans les circonstances suivantes : Lorsque l'on soumet à une distillation ménagée certains acides gras dérivés de l'oléine, on recueille un liquide oléagineux dont la partie la plus volatile bout vers 55° et la partie la moins volatile vers 110°. Le premier produit a une densité de vapeur qui a été trouvée égale à 2,875 (Théorie pour $C^{12}H^{12}$: 2,94) ; il se combine directement à froid avec le chlore. C'est évidemment de l'hexylène qui n'a pas été obtenu à l'état de pureté parfaite (Fremy).

Gréville Williams a retiré des produits de distillation de la houille un liquide bouillant vers 71° et possédant la formule $C^{12}H^{12}$; ce corps paraît exister également dans certains alcools de marc (Wurtz) ; il est isomérique ou identique avec celui qui a été préparé par Pelouze et Cahours au moyen du chlorure d'hexyle, comme on l'a vu plus haut, et on admet que ce dernier est identique avec celui que l'on obtient en prenant pour point de départ l'iodure β-hexylique ; quoi qu'il en soit, si tous ces hexylènes ne sont pas identiques, ils jouissent de propriétés chimiques analogues et sont très rapprochés au point de vue physique.

Préparation.

Lorsque l'on chauffe en vase clos, pendant une vingtaine d'heures, l'éther hexylchlorhydrique avec une solution alcoolique de potasse, il se dépose une abondante cristallisation de chlorure de potassium dont la proportion augmente par le refroidissement ; en additionnant alors d'eau le liquide alcoolique, il se sépare une huile légère, incolore, aromatique ; lavée à l'eau, desséchée sur du chlorure de calcium, puis soumise à la distillation, elle se présente sous forme d'un liquide

bouillant de 66 à 72°; une deuxième rectification donne un corps qui passe de 68 à 70°; ayant pour densité 0,709 à la température de 12°. C'est l'hexylène de Pelouze et Cahours.

Propriétés.

Lorsqu'on laisse tomber du brome goutte à goutte sur l'hexylène, le mélange s'échauffe fortement et le brome disparaît sans qu'il y ait formation d'acide bromhydrique. On arrête l'opération dès que la couleur jaune du mélange devient persistante; on lave le produit à l'eau alcaline, puis à l'eau pure, et on le soumet à la distillation, après l'avoir desséché sur du chlorure de calcium.

Ainsi préparé, ce bromure constitue un liquide incolore dont l'odeur rappelle celle de l'amylène bromé. Il bout à 292-298°, en éprouvant une légère altération; sa densité est égale à 1,58 à la température de 19°. Il répond exactement à la formule $C^{12}H^{12}Br^2$.

Ce bromure d'hexylène-α, traité par la potasse alcoolique, donne l'α-hexylène monobromé, $C^{12}H^{11}Br$, qui bout vers 138°, et que la potasse alcoolique en excès finit par transformer en *hexoxylène*, $C^{12}H^{10}$, par perte d'une molécule d'acide bromhydrique.

On peut aussi préparer l'hexylène au moyen de l'iodure d'hexyle retiré par réduction de la mannite. A cet effet, on fait bouillir cet iodure avec la potasse alcoolique au réfrigérant ascendant; on distille, on sèche le produit sur du chlorure de calcium et on le rectifie.

Ainsi obtenu, cet hydrocarbure bout vers 67° et sa densité à zéro est égale à 0,699. Il se combine avec le brome pour donner un bromure bouillant à 195-197°, ayant pour densité à zéro 1,6058.

Il se combine directement à l'acide iodhydrique pour reproduire son générateur, l'iodure β-hexylique. Il s'unit lentement à froid avec l'acide chlorhydrique pour former un chlorure d'hexyle qui bout à 123°,5 et qui a pour densité 0,871 à 24°.

Oxydé par l'acide chromique, il donne comme produits de dédoublement de l'acide acétique et de l'acide butyrique.

Il fixe à froid l'acide hypochloreux, ce qui engendre une chlorhydrine incolore, dense, insoluble dans l'eau, ne pouvant être distillée sans décomposition; les agents réducteurs, comme le fer et l'acide acétique, transforment ce dérivé chloré en un glycol hexylique, à saveur poivrée, bouillant à 136-138°, donnant des acides acétique et formique à l'oxydation.

En s'appuyant sur ce qui précède, Domac admet l'identité de l'hexylène de la mannite avec l'hexylène-α, ces deux corps étant du *propylméthyléthylène*.

Hecht et Munier sont arrivés à la même conclusion. En effet, d'après Hecht, l'hexylène retiré de la mannite, oxydé par un mélange d'acide sulfurique et de ichromate de potassium, donne de l'acide acétique et de l'acide butyrique normal ·

$$C^{12}H^{12} + 4\,O^2 = C^4H^4O^4 + C^8H^8O^4.$$

En même temps, il se dégage de l'acide carbonique, par suite de l'oxydation d'une partie de l'acide butyrique formé en premier lieu.

Le glycol hexylique, préparé au moyen du bromure d'hexylène-β (retiré de la mannite), donne exactement les mêmes produits à l'oxydation (Hecht et Munier); ce

qui conduit à penser que l'hexylène de Wanklyn et Erlenmeyer est bien l'hexylène normal, comme le veut Domac.

L'examen de l'hexylène monobromé, préparé par M. E. Caventou, conduit à la même conclusion. En effet, ce liquide, dont l'odeur est forte, pénétrante, non désagréable, bout à 138° (Reboul et Truchot); sa densité à zéro est égale à 1,2205; à 1,2025 à 15° (Hecht et Strauss).

Hecht et Strauss concluent de leurs recherches que les hexylènes obtenus au moyen du pétrole et de la mannite sont identiques, et ils pensent qu'il en est probablement de même de l'hexylène de Buff et Geibel, de celui que l'on obtient en partant du diallyle, de la benzine et de la paraffine.

L'acide sulfurique monohydraté réagit vivement sur l'hexylène : le mélange entre en ébullition, prend une couleur rouge et dégage de l'acide sulfureux; en ajoutant de l'eau, il se sépare en liquide épais, oléagineux, sans doute en polymère $(C^{12}H^{12})^n$. Avec l'acide sulfurique étendu de son poids d'eau, la combinaison se fait également en dégageant de la chaleur, mais il ne se produit plus d'acide sulfureux et le liquide prend seulement une coloration jaune; étendu d'eau, ce liquide abandonne une couche oléagineuse qui bout à 137° et qui présente tous les caractères d'un alcool hexylique, le méthylbutylcarbinol (Wanklyn et Erlenmeyer).

Isomères.

Indépendamment des corps qui précèdent et qui sont très rapprochés, s'ils ne sont identiques, on a considéré comme isomères les composés suivants :

1° L'hexylène obtenu au moyen de l'hydrure d'hexylène dichloré et du sodium. On obtient ainsi, d'après Buff et Geibel, le véritable homologue supérieur de l'éthylène.

Toutefois, cet hexylène est probablement identique avec l'hexylène-α, car il engendre un alcool hexylique bouillant à 151-156°, celui de Pelouze et Cahours bouillant de 151 à 152°.

2° L'hexylène qui prend naissance aux dépens de l'iodure de diéthylcarbinol. Il bout à 68-72° (Tschaikowsky); à 69-71°, d'après Jawein, qui a proposé la formule rationnelle suivante :

$$CH^3-CH=C(CH^3)C^2H^5.$$

L'hexylène dérivé du diméthylpropylcarbinol bout à 65-67° et a pour formule (Jawein) :

$$\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix} > C=CH-C^2H^5.$$

Le premier donne avec l'acide sulfurique un produit de condensation qui bout à 196-199°; le second, un produit qui bout à 193-197°. Ces différences ne sont pas suffisantes pour faire admettre ces isoméries.

3° L'hexylène préparé au moyen de l'iodure de l'alcool pinacolique semble être un véritable isomère de l'hexylène normal. Il bout à 70° et donne avec le brome un bromure cristallisé, $C^{12}H^{12}Br^2$, alors que le bromure hexylique est liquide à la température ordinaire.

Il paraît identique avec celui qui a été préparé antérieurement par Pavloff en

traitant l'iodure de diméthylisopropylcarbinol par la potasse alcoolique, bien que l'auteur indique 73° pour le point d'ébullition. En effet, cet hexylène, oxydé au moyen d'une solution contenant 10 pour 100 d'acide chromique, donne, comme produit unique, de l'acétone; en attaquant son bromure par l'acétate d'argent, puis saponifiant l'éther ainsi préparé par l'eau de baryte, Pavloff a obtenu un corps cristallisé, aisément soluble dans l'eau bouillante, fondant à 46°,3, qui est précisément le point de fusion de l'hydrate de pinacone. L'auteur admet que son hexylène est un *tétraméthyléthylène*, ayant pour formule rationnelle, $C^2(CH^3)^4$, soit :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} > C^2 < \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}$$

ou encore, en équivalents, dans la notation de M. Berthelot :

$$C^4H^2[C^6H^6(C^2H^4)].$$

Traité par l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau, le tétraméthyléthylène donne un produit condensé, le *dihexylène* $(C^{12}H^{12})^2$, qui possède l'odeur des pétroles.

III

DIALLYLE.

$$\text{Formules} \begin{cases} \text{Équiv} \ldots\ldots\ldots & \left.\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{matrix}\right\} = C^{12}H^{10} = C^6H^4(C^6H^6). \\ \text{Atom} \ldots\ldots\ldots & C^6H^{10} = \left\{\begin{matrix} CH^2-CH=CH^2 \\ | \\ CH^2-CH=CH^2 \end{matrix}\right. \end{cases}$$

Syn. : *Allylpropylène*.

Le diallyle a été découvert en 1856 par de Luca et Berthelot.

Il se prépare en faisant réagir, dans un petit ballon, de l'iodure d'allyle avec la moitié environ de son poids de sodium bien pur. En chauffant légèrement au réfrigérant ascendant, l'éther est régulièrement attaqué par le métal; au bout d'une heure ou deux, la réaction est terminée; on laisse encore le tout en contact pendant quelques heures et on procède à la distillation, en prenant la précaution de ne pas chauffer trop fortement. On distille de nouveau et on recueille ce qui passe à 59°.

Le diallyle prend encore naissance lorsque l'on attaque l'iodure d'allyle par le fer réduit, ou lorsque l'on soumet à la distillation sèche l'iodure de mercurallyle (Linnemann) :

$$2(C^6H^5Hg^2I) = C^{12}H^{10} + Hg^2 + 2HgI.$$

La trichlorhydrine et le tribromure d'allyle, sous l'influence du sodium, fournissent également du diallyle (Berthelot et de Luca).

Le diallyle est un liquide très mobile, très volatil, doué d'une odeur qui rappelle celle du raifort. Il bout à 59° (de Luca et Berthelot), à 58° (Wurtz, Buff). Il a pour densité 0,684 à 14°; sa densité de vapeur a été trouvée égale à 2,92. Théorie :

$$\frac{,84 \times 12 + 00,6920 \times 0}{4} = 2,87.$$

La formule $C^{12}H^{10}$ correspond donc à 4 volumes.

Le diallyle brûle avec une flamme très éclairante.

Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

L'acide sulfurique concentré le dissout avec dégagement de chaleur : après refroidissement, il se sépare un carbure qui n'est plus du diallyle (Berthelot et de Luca). D'après Schorlemmer, il se forme dans cette circonstance une matière goudronneuse, en même temps que des carbures $C^{2n}H^{2n-2}$, analogues à ceux de la même série que l'on peut retirer du goudron de houille.

L'acide azotique fumant engendre un dérivé nitré, neutre, liquide, dont la nature est encore mal connue.

Le chlore attaque le diallyle avec dégagement d'acide chlorhydrique.

Le brome s'y combine immédiatement, avec un tel dégagement de chaleur, qu'il convient de modérer la réaction et de s'arrêter au moment où la coloration devient persistante et où il commence à se dégager de l'acide bromhydrique. La masse cristalline, fortement comprimée, est dissoute dans l'éther, et ce véhicule, à l'évaporation spontanée, abandonne de beaux cristaux ayant pour formule

$$C^{12}H^{10}Br^{4}.$$

Le tétrabromure ainsi obtenu possède une odeur analogue à celle du bromure d'éthylène, mais plus faible. Il est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'éther. Il fond à 37°, et, si la fusion est incomplète, il se solidifie à la même température; lorsque la fusion est totale, il ne se solidifie plus qu'à une température beaucoup plus basse, car il peut rester liquide jusqu'à + 6°, le thermomètre remontant brusquement au moment de la solidification, comme il arrive avec les corps en surfusion.

Chauffé avec du sodium, il perd son brome et régénère du diallyle.

L'*iodure de diallyle* s'obtient en chauffant le carbure avec 6 à 7 fois son poids d'iode; le mélange, d'abord liquide, ne tarde pas à se solidifier; on enlève alors l'excès d'iode avec un peu de potasse et on fait cristalliser le produit dans l'éther.

L'iodure de diallyle, $C^{12}H^{10}I^{4}$, est un corps solide, cristallin, peu stable. Au moment où il vient d'être préparé, il est incolore, mais il jaunit peu à peu à la lumière diffuse, rapidement à la lumière solaire; son odeur est analogue à celle de l'iodure d'éthylène. Il est peu soluble dans l'éther, même à l'ébullition. Il fond au-dessus de 100° et se décompose à une température plus élevée, avec mise en liberté d'iode; il se produit en même temps un liquide volatil, qui n'est pas de l'iodure d'allyle, et il reste comme résidu une matière charbonneuse.

Bouilli avec une solution aqueuse de potasse, l'iodure d'allyle est à peine attaqué; avec une solution alcoolique, il se dégage à chaud un produit dont l'odeur rappello celle dn diallyle lui-même. Enfin, il résiste à l'action de l'acide chlorhydrique fumant, en présence du mercure; on sait que, dans ces conditions, l'iodure d'allyle régénère le propylène.

Le diallyle se combine aux hydracides pour former les composés suivants :

$$C^{12}H^{10},2HCl\,;\ C^{12}H^{10},2BrH\,;\ C^{12}H^{10},2HI,$$

combinaisons comparables, au point de vue de la saturation, avec les produits d'addition obtenus au moyen des halogènes :

$C^{12}H^{10}Br^{4}$; $C^{12}H^{10}Cl^{4}$; $C^{12}H^{10}I^{4}$.

Le diiodhydrate de diallyle, que l'on obtient d'ailleurs directement au moyen d'une solution concentrée d'acide iodhydrique, est attaqué par l'oxyde d'argent : il se forme de l'iodure d'argent et un *dihydrate de diallyle* bouillant vers 95° :

$$C^{12}H^{10},2HI + 2AgHO^{2} = 2AgI + C^{12}H^{10},2H^{2}O^{2}.$$

Le diallyle peut aussi se combiner avec une seule molécule ou deux équivalents d'un corps simple. C'est ainsi que le monoiodhydrate, $C^{12}H^{10}HI$, se forme par l'action de la potasse alcoolique sur le diiodhydrate; en attaquant ce dernier par l'acétate d'argent, on obtient à la fois de l'acide acétique, du diallyle, du monoacétate et du diacétate de diallyle, etc.

Le diallyle est donc un carbure doublement incomplet, à la manière de l'acétylène, par exemple.

Lorsqu'on l'oxyde au moyen de l'acide sulfurique et du bichromate de potassium, on isole une quantité notable d'acide acétique (Sorokin); il se forme en même temps de l'anhydride carbonique et de l'acide formique (Henry).

La production de l'acide acétique est peu d'accord avec la formule atomique généralement admise pour représenter le diallyle.

Le diallyle a été transformé en hexylène par fixation de deux équivalents d'hydrogène (Wurtz) :

$$(C^{6}H^{5})^{2} + H^{2} = C^{12}H^{12};$$

avec l'acide iodhydrique à 280°, il s'assimile 4 équivalents d'hydrogène et se change en hydrure d'hexylène (Berthelot); ou plus exactement en hydrure de dipropylène, bouillant entre 60 et 65° :

$$C^{12}H^{10} + 2H^{2} = C^{12}H^{14} = C^{6}H^{6}(C^{6}H^{8}).$$

On a décrit un isomère du diallyle, l'*adipène*, qui paraît appartenir à la série hexylique, comme l'acide adipique lui-même.

DIALLYLÈNE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{12}H^{8} = \left\{ \begin{matrix} C^{6}H^{4} \\ C^{6}H^{4} \end{matrix} \right.$
Atom. . . . . $C^{6}H^{8} = C^{3}H^{5}\text{-}CH^{2}\text{-}C \equiv CH.$

Il a été préparé par Henry en 1878.

Pour l'obtenir, on prend pour point de départ, non le diallyle, mais l'*acétone allylée*, que l'on traite par le perchlorure de phosphore : il s'établit, même à la température ordinaire, une vive réaction, accompagnée d'un abondant dégagement d'acide chlorhydrique.

Le produit de la réaction est un mélange de *méthylchloracétol allylé* et de *diallyle monochloré*.

Le diallyle monochloré, $C^{12}H^{9}Cl$, qui forme environ les 4/5 du produit total, est un liquide limpide, insoluble dans l'eau, plus léger que ce liquide, soluble dans l'alcool et dans l'éther ; il possède une odeur pénétrante et une saveur piquante. Sa densité à 18° est de 0,9197 ; sa densité de vapeur a été trouvée égale à 4,15 (théorie : 4,02). Il bout vers 120°, sans décomposition. Comme le diallyle, il est tétratomique, car il se combine au brome pour former le composé $C^{12}H^{9}Cl,Br^{4}$, liquide épais, visqueux, non solidifiable à froid, dégageant de l'acide chlorhydrique sous l'influence de l'acide sulfurique, même à la température ordinaire.

La réaction la plus caractéristique du diallyle monochloré est la suivante : chauffé en vase clos, avec de la potasse caustique, il perd une molécule d'acide chlorhydrique et se transforme en un carbure, le diallylène :

$$C^{12}H^{9}Cl + KHO^{2} = KCl + H^{2}O^{2} + C^{12}H^{8}.$$

Toutefois, Henry admet que le diallyle chloré est un mélange de deux corps isomères : le diméthylchloracétol allylé étant, en atomes,

$$C^{6}H^{10}Cl^{2} = C^{3}H^{5} - CH^{2} - CCl^{2} - CH^{3},$$

les deux corps qui peuvent en dériver par perte d'acide chlorhydrique sont en effet les suivants :

$$\alpha \quad C^{3}H^{5} - CH^{2} - CCl = CH^{2}$$
$$\beta \quad C^{3}H^{5} - CH = CCl - CH^{3}.$$

Quoi qu'il en soit, la potasse alcoolique ne réagit qu'en vase clos et à la température de 100 ; en ajoutant de l'eau à la liqueur alcoolique refroidie, il se sépare immédiatement une couche légère, brunâtre, à odeur forte, aromatique. On la lave à l'eau, on la dessèche sur du chlorure de calcium et on la soumet à la distillation fractionnée.

Le diallylène est un liquide incolore, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone. Sa densité à 18° est 0,8579. Il bout vers 70°, température intermédiaire entre les points d'ébullition du diallyle, et du dipropargyle. Sa densité de vapeur a été trouvée égale à 2,79 (théorie : 2,76).

L'acide sulfurique le polymérise.

Il se combine au brome et aux hydracides.

Le brome ne paraît pas susceptible de former un dibromure : on obtient du premier coup un tétrabromure, $C^{12}H^{8}Br^{4}$, puis un hexabromure, $C^{12}H^{8}Br^{6}$, liquide épais, visqueux, non solidifiable.

Le diallylène est donc, d'après cela, à la fois *tétra* et *hexavalent*.

C'est un *véritable acétylène*, car il donne avec la solution ammoniacale de cuprosum un précipité jaune serin, comparable aux combinaisons acétyléniques, précipité qui répond en effet à la formule

$$C^{12}H^{7}Cu^{2},H^{2}O^{2}.$$

Avec l'azotate d'argent en solution alcoolique, il se produit un précipité blanc volumineux, ayant pour formule

$$C^{12}H^{7}Ag,C^{4}H^{6}O^{2}.$$

Dans une solution aqueuse argentique, il se forme également un précipité blanc, mais il est facilement altérable et soluble dans l'ammoniaque; c'est un hydrate de diallylène argentique,

$$C^{12}H^7Ag,H^2O^2.$$

Avec une dissolution aqueuse d'azotate mercureux, on a un précipité noir, et un précipité blanc avec le chlorure mercurique.

Henry émet l'opinion que le carbure qui vient d'être décrit est un mélange des deux corps suivants:

$$\alpha \; C^3H^5 - CH^2 - C \equiv CH$$
$$\beta \; C^3H^5 - C \equiv C - CH^3$$

correspondant aux deux isomères probables du diallyle monochloré. Quoi qu'il en soit, ce liquide renferme certainement la variété acétylénique α.

La seconde variété, analogue au valérylène par exemple, n'est peut-être autre chose que le carbure d'hydrogène qui a été désigné sous le nom de *sorbylène*.

V

DIPROPARGYLE

Formules
- Équiv. . . . . $C^{12}H^6 = \begin{cases} C^6H^3 \\ C^6H^3 \end{cases}$
- Atomes. . . . . . . $C^6H^6 = \begin{cases} CH^2 - C \equiv CH \\ \vert \\ CH^2 - C \equiv CH. \end{cases}$

Syn.: *Diallylène.*

Il a été découvert par Henry en 1873.

Lorsqu'on traite le tétrabromure de diallyle, $(C^6H^5)^2Br^4$, par un excès de potasse caustique solide, la moitié du brome se détache de la molécule à l'état d'acide bromhydrique et il se forme surtout du *dibromallyle*, $C^{12}H^8Br^2$, en même temps qu'un peu de dipropargyle, par suite d'une action plus profonde.

Le dibromallyle $(C^6H^4Br)^2$ est un liquide aromatique, d'une saveur amère, brûlante, ayant pour densité 1,656 et bouillant à 205-210°. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. C'est un corps incomplet, susceptible de fixer directement du brome, sans doute pour former un tétrabromure bromé $(C^{12}H^4Br)^2Br^4$.

Traité par une solution alcoolique de potasse concentrée, il se transforme peu à peu, et par une ébullition prolongée, en dipropargyle,

$$(C^6H^4Br)^2 + 2KHO^2 = 2KBr + 2H^2O^2 + (C^6H^3)^2.$$

Le dipropargyle est un liquide mobile, limpide, assez réfringent, distillant sans altération vers 85°. Sa densité à 18° est égale à 0,81; sa densité de vapeur est telle que l'indique la théorie : 2,75.

Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, les carbures d'hydrogène, etc. Il est peu stable, car il s'altère lentement à l'air, s'épaissit et finit par

prendre une couleur brune; sous ce rapport, il contraste avec le diallylène, qui conserve au contraire toute sa limpidité.

Il brûle avec une flamme fuligineuse, à la manière de la benzine elle-même.

Il possède au plus haut point les caractères d'un carbure incomplet, car il s'unit avec la plus grande facilité aux molécules simples et composées. C'est ainsi que sa combinaison avec le brome s'accomplit avec une grande violence, pour engendrer un tétrabromure, $C^{12}H^6Br^4$, et aussi un octobromure, $C^{12}H^6Br^8$.

Avec le chlorure cuivreux ammoniacal, il détermine la formation d'un composé jaune serin, et, avec l'azotate d'argent ammoniacal, un précipité blanc, amorphe.

La combinaison cuivreuse $(C^{12}H^4Cu^2)^2 2H^2O^2$ brûle avec une flamme verte et détone au voisinage de 100°.

La combinaison argentique $C^{12}H^4Ag^2,2H^2O^2$ est peu stable; elle se colore à l'air en rose, puis en noir; elle détone facilement, même au-dessous de 100°, en laissant une masse spongieuse, qui est constituée par un mélange de charbon et d'argent réduit.

Ces dérivés métalliques, traités par les acides étendus, régénèrent le dipropargyle.

Le tétrabromure de dipropargyle, $(C^6H^3)^2Br^4$, constitue un liquide épais, à saveur amère, peu odorant, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther; on ne peut le distiller sans décomposition. Il s'unit au brome, qui le transforme en octobromure $(C^{12}H^6Br^4),Br^4$.

En résumé, le dipropargyle est un carbure *tétra* et *octovalent;* il est en outre *doublement acétylénique*, puisqu'il forme des composés bi-cuivreux et bi-argentique. Enfin, il dérive directement du diallyle, par perte de quatre équivalents d'hydrogène; il présente par conséquent, avec son générateur, la même relation que celle que l'on observe entre l'amylène et le valylène:

Diallyle.	$(C^6H^5)^2 = C^{12}H^{10}$.	Amylène	$C^{10}H^{10}$
Dipropargyle. . . .	$(C^6H^3)^2 = C^{12}H^6$.	Valylène	$C^{10}H^6$.

CHAPITRE VII

CARBURES ÉTHYLÉNIQUES ET FORMÉNIQUES A ÉQUIVALENTS ÉLEVÉS HUILES DE PÉTROLE. — PARAFFINE. — ÉCLAIRAGE

I

CARBURES FORMÉNIQUES

Les carbures d'hydrogène que l'on trouve dans la nature, comme les huiles de pétrole d'Amérique, de la mer Caspienne, de la Chine, le cannel-coal, etc., fournissent, par distillation méthodique, des carbures forméniques dont les termes les plus simples sont les hydrures de butylène, d'amylène et d'hexylène, puis les carbures suivants :

L'hydrure	d'heptylène	$C^{14}H^{16}$
—	d'octylène	$C^{16}H^{18}$
—	de nonylène	$C^{18}H^{20}$
—	de décylène	$C^{20}H^{22}$
—	d'undécylène	$C^{22}H^{24}$
—	de duodécylène	$C^{24}H^{26}$
—	de tridécylène	$C^{26}H^{28}$
—	de tétradécylène	$C^{28}H^{30}$
—	de pentadécylène	$C^{30}H^{32}$
—	d'hexadécylène	$C^{32}H^{34}$

Tous ces carbures, dont les points d'ébullition vont graduellement en augmentant, se distinguent par une grande résistance aux agents chimiques. Leurs réactions sont d'ailleurs semblables à celles de leurs homologues inférieurs, comme les hydrures d'éthylène et de propylène. Ces carbures à équivalents élevés ont été surtout étudiés par Pelouze et Cahours, Schorlemmer, Gréville Williams.

1° Hydrure d'eptylène.

Formules $\left\{\begin{array}{ll}\text{Équiv.} & C^{14}H^{16} = C^{12}H^{12}(C^2H^4) \\ \text{Atom.} & C^7H^{16} = CH^3 - CH^2 - CH^2 - CH^2 - CH^2 - CH^2 - CH^3.\end{array}\right.$

Syn. : *Hydrure d'œnanthylène. — Heptane normal.*

Lorsqu'on soumet à des distillations ménagées les huiles de pétroles d'Amérique, privées au préalable des hydrures d'amyle et d'hexyle qu'elles renferment, la température s'élève et reste assez longtemps stationnaire au voisinage de 90-96°.

En mettant à part ce qui passe entre ces limites de température, et en procédant ensuite par distillations fractionnées, on parvient à isoler un composé défini que l'on purifie en le soumettant successivement à l'action de l'acide sulfurique concentré et de l'eau alcoolisée par le carbonate de soude; finalement, on le dessèche sur du chlorure de calcium fondu et on le rectifie (Pelouze et Cahours).

En soumettant à la distillation l'huile de houille légère, connue sous le nom de cannel-coal du Wigan (Lancashire), de manière à recueillir ce qui passe au-dessus de 120°, Schorlemmer a obtenu un mélange d'hydrures et de carbures éthyléniques; on enlève ces derniers par l'action de l'acide sulfurique, puis par l'acide azotique concentré. Le produit, lavé à l'eau, séché sur la potasse et rectifié sur le sodium, fournit à la distillation fractionnée les carbures forméniques suivants :

			Points d'ébullition.
1°	L'hydrure d'amylène	$C^{10}H^{12}$.	39- 40°
2°	— de caproylène.	$C^{12}H^{14}$.	68- 70°
3°	— d'œnanthylène	$C^{14}H^{16}$.	98- 99°
4°	— de caprylène	$C^{16}H^{18}$.	119-120°

Schorlemmer a en outre extrait des pétroles d'Amérique deux carbures répondant à la formule $C^{14}H^{16}$; le premier bouillant à 98-99°, comme celui du cannel-coal, et identique à celui qui a été retiré par Cahours et Pelouze; l'autre bouillant à 90-92° et ayant pour densité 0,7149 à la température de 15°. Harrew a également observé dans le pétrole de Pensylvanie un hydrure d'heptylène bouillant à 90°,5 (éthyle-amyle).

L'hydrure d'heptylène ordinaire ou heptane normal peut se préparer par réduction au moyen de la plupart des composés à 14 équivalents de carbone.

C'est ainsi que le toluène, chauffé à 280° avec de l'acide iodhydrique, se sature d'hydrogène (Berthelot) :

$$C^{14}H^{8} + 4H^{2} = C^{14}H^{16}.$$

On peut prendre pour point de départ un composé oxygéné, comme l'essence d'amandes amères :

$$C^{14}H^{6}O^{2} + 6H^{2} = H^{2}O^{2} + C^{14}H^{16}.$$

Sous l'influence de l'hydrogène naissant, l'anthracène se dédouble et se transforme en hydrure d'heptylène (Berthelot) :

$$C^{28}H^{10} + 11H^{2} + 2C^{14}H^{16}.$$

L'hydrure d'heptylène a encore été obtenu en distillant l'acide azélaïque avec la baryte caustique. En saponifiant l'huile d'une espèce de hareng et en soumettant le tout à la distillation, Warren et Storer ont isolé de l'heptylène bouillant à 94°,1, et de l'hydrure d'heptylène bouillant à 97°,8, ayant pour densité 0,6942 à 17°,5 et 0,7085 à zéro.

L'hydrure d'heptylène est un liquide très limpide, incolore, à odeur fade, non désagréable, rappelant celle de son homologue inférieur. Il bout à 97°,5-98°; sa densité à 16° est 0,712.

Les acides, même les plus énergiques, sont sans action sur lui; il en est de même du brome à la température ordinaire.

Le chlore l'attaque, au contraire, à la manière de l'hydrure d'hexylène, en fournissant des produits de substitution analogues. L'attaque est favorisée par une légère élévation de température.

Le produit de la réaction, lavé à l'eau alcaline, alors que l'action du chlore n'a pas été trop prolongée, constitue un liquide incolore, très mobile, bouillant à 148-152° (Pelouze et Cahours), 150-152° (Schorlemmer) ; sa densité à 20° est égale à 0,89 (Pelouze et Cahours), 0,891 à 19° (Schorlemmer). La densité de vapeur expérimentale est 3,49 (calcul : 3,46).

Ce premier produit de substitution, *hydrure d'heptylène monochloré* ou *éther heptylchlorhydrique*, se comporte exactement de la même manière que l'éther hexylchlorhydrique, sous l'influence des réactifs :

Chauffé au bain-marie, en tubes scellés, pendant 24 heures, avec de la potasse alcoolique, il perd son chlore et se transforme en un carbure éthylique, $C^{14}H^{14}$, l'heptylène.

L'acétate de potasse, à 120°, le transforme en éther heptylacétique, lequel, saponifié par la potasse, se transforme en alcool œnanthylique bouillant à 168° (Pelouze et Cahours).

Avec le monosulfure de potassium et le sulfhydrate de sulfure, en solutions alcooliques, on prépare des composés très fétides qui représentent sans doute l'éther sulfhydrique et le mercaptan heptyliques.

Chauffé pendant quelques heures avec de l'ammoniaque, il se transforme en chlorhydrate d'ammoniaque et en œnanthylamine, corps qui distille à 144-148°, sans éprouver d'altération notable.

Enfin, chauffé en tubes scellés avec des sels organiques, notamment avec les butyrate, valérianate et benzoate alcalins, l'éther heptylchlorhydrique donne des éthers heptyliques doués d'odeurs agréables, rappelant les éthers correspondants de l'alcool amylique.

Isomères de l'hydrure d'heptylène.

Parmi les nombreuses isoméries de l'hydrure d'heptylène que la théorie permet de prévoir, on en connaît actuellement trois qui paraissent assez bien caractérisées.

1° *L'éthyle-amyle*. — Formules $\left\{ \begin{array}{l} \text{Équiv. } C^{14}H^{16} = C^{10}H^{10}(C^4H^6) \\ \text{Atom. } CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH < \begin{array}{l} CH^3 \\ CH^3 \end{array} \end{array} \right.$

Il a été préparé par M. Wurtz en faisant réagir le sodium sur un mélange à équivalents égaux d'iodure d'éthyle et d'iodure d'amyle (de l'alcool amylique de ermentation).

Il bout à 90°,5 ; il a pour poids spécifique 0,6813 à la température de 18°.

D'après Schorlemmer, l'éthyle-amyle, soumis à l'action du chlore, donne un chlorure identique à celui qui dérive de l'hydrure d'heptylène normal ; il admet dès lors l'identité des deux carbures.

L'éthyle-amyle, préparé avec l'iodure d'amyle ordinaire, dévie à droite le plan de polarisation de la lumière polarisée ; mais cette déviation est très faible, car, pour la teinte de passage, elle est seulement de 0°,92 sur une longueur de 100 millimètres.

2° Le *triéthylméthane*. — Formules $\left\{ \begin{array}{l} \text{Équiv.} \ldots \; C^4H^4[C^8H^8(C^2H^4)] \\ \text{Atom.} \ldots \; CH^3-CH^2-CH < \begin{array}{l} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{array} \end{array} \right.$

Il a été obtenu par l'action du zinc-éthyle sur l'éther orthoformique préparé en traitant le chloroforme par l'éthylate de sodium.

Il bout à 96°; il a pour densité 0,689 à la température de 27°.

3° Le *diméthyldiéthylméthane*. — Formules $\left\{ \begin{array}{l} \text{Équiv.} \ldots \; C^6H^6[C^4H^4(C^4H^6)] \\ \text{Atom.} \ldots \; \begin{array}{l} CH^3 \\ CH^3 \end{array} > C < \begin{array}{l} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{array} \end{array} \right.$

Ce corps, dont l'isomérie avec l'hydrure d'heptane paraît bien démontrée, a été découvert par Friedel et Ladenburg en 1867.

On l'obtient en faisant réagir le zinc-éthyle sur le méthylchloracétol.

A cet effet, on verse goutte à goutte, à l'aide d'un entonnoir à robinet, le chlorure d'acétone sur le zinc-éthyle maintenu à une douce chaleur. A la température ordinaire, les deux corps ne réagissent pas, mais à une température peu élevée, il s'établit une réaction tumultueuse, avec un dégagement gazeux tel, qu'il faut conduire l'opération avec précaution.

Le ballon contenant le zinc-éthyle est mis en communication avec un réfrigérant ascendant, destiné à condenser la plus grande partie des vapeurs et à les faire refluer sur la masse liquide. A la suite de ce réfrigérant, il est bon de placer un flacon vide, puis un autre flacon contenant de l'alcool, et enfin un tube à brome.

On recueille ainsi une quantité notable de bromure dont la plus grande partie bout vers 135° et qui paraît être du bromure d'éthylène mêlé à une petite quantité de bromure de propylène. L'alcool condense du propylène chloré.

Lorsque l'on a ajouté au zinc-éthyle une certaine proportion de chlorure d'acétone, le liquide, d'abord limpide, commence à se troubler et il se sépare du chlorure de zinc. On continue à chauffer pendant 2 heures environ, en présence d'un excès de zinc-éthyle, afin d'enlever autant que possible tout le chlore que le mélange contient.

On procède ensuite à la distillation, en ayant soin de ne recueillir que ce qui passe au-dessous de 100°; le produit distillé est versé goutte à goutte dans de l'eau refroidie pour le débarrasser du zinc-éthyle entraîné; on ajoute quelques gouttes d'acide chlorhydrique pour dissoudre l'oxyde de zinc, on lave le résidu à l'eau et on enlève par le sodium, à la température de 145°, les dernières traces de chlore. Il ne reste plus qu'à distiller une dernière fois pour avoir le diméthyldiéthylméthane (carbo-diméthyldiéthyle de Friedel et Ladenburg). Il prend naissance d'après l'équation suivante :

$$C^6H^6Cl^2 + \left. \begin{array}{l} C^4H^5 \\ C^4H^5 \end{array} \right\} Zn^2 = 2ZnCl + C^6H^6(C^8H^{10}) = C^6H^6[C^4H^4(C^4H^6)].$$

C'est un liquide incolore qui bout à 86-87°. Sa densité à zéro est 0,7111, et 0,6958 à 20°. Sa densité de vapeur a été trouvée égale à 3,26.

2° Hydrure de caprylène ou d'octylène.

Formules { Équiv. $C^{16}H^{18} = C^{12}H^{14}(C^{2}H^{4})$
Atom. $C^{8}H^{18} = CH^{3}-CH^{2}-CH^{2}-CH^{2}-CH^{2}-CH^{2}-CH^{2}-CH^{3}$.

Syn. : Hydrure de *capryle-butyle*.

Après avoir séparé par distillation les hydrures d'amylène, d'hexylène et d'œnanthylène, le thermomètre s'élève dans le liquide résiduaire et oscille assez longtemps entre 115 et 120°; en mettant à part les portions provenant de plusieurs distillations, recueillies entre ces limites de température, Pelouze et Cahours ont isolé un produit, qui, après purification et rectification, passait à la distillation entre 116 et 118°. Le même composé a été retiré du cannel-coal par Schorlemmer, et des huiles du boghead par Williams Gréville.

C'est un corps incolore, très mobile, dont l'odeur est analogue à celle du carbure précédent. Il bout à 116-118°; 119-120° (Schorlemmer). A 15°, sa densité est égale à 0,725; à 0,719, à la température de 17°,5 (Schorlemmer). La densité de vapeur expérimentale est 4,01 (Pelouze et Cahours); 3,98° d'après Schorlemmer. Théorie :

$$\frac{0,84 \times 16 + 0,0692 \times 36}{4} = 4.$$

Les acides concentrés, l'acide de Nordhausen, l'acide nitrosulfurique, le brome n'ont aucune action sur lui.

Le chlore l'attaque lentement à froid, rapidement entre 40 et 50°; en évitant un excès de gaz, on obtient facilement le premier produit de substitution, l'*hydrure de caprylène monochloré* ou éther *caprylchlorhydrique*, que l'on purifie par des lavages à l'eau alcalisée, par digestion sur du chlorure de calcium, et, enfin, par distillation fractionnée.

L'éther caprylchlorhydrique est un liquide incolore, mobile, ayant pour densité 0,898 à 16° et 0,892 à 18° (Schorlemmer). Il bout à 168-172° (Pelouze et Cahours), 170-172° (Schorlemmer). Il est d'ailleurs identique à celui qui a été obtenu par M. Bouis au moyen de l'alcool caprylique et de l'acide chlorhydrique ; au contact du sodium, il donne une coloration d'un bleu-violacé caractéristique.

Chauffé avec de l'acétate de potassium, pendant 24 heures, à la température de 140-150°, il se précipite du chlorure de potassium et l'on obtient un mélange d'éther caprylique et de caprylène, dont on opère facilement la séparation par distillation. Cet éther caprylacétique, bouilli avec une solution de potasse, se transforme en caprylène ou octylène, corps si bien décrit par M. Bouis dans son remarquable mémoire sur les dérivés de l'huile de ricin.

Les produits chlorés supérieurs, formés par l'action du chlore sur l'hydrure d'octyle, sont facilement décomposables par le sodium, avec formation de la coloration bleue décrite par M. Bouis. Après plusieurs traitements par le sodium, on obtient un carbure d'hydrogène dont la plus grande partie distille entre 115-117° et qui possède la composition du caprylène (Schorlemmer).

L'hydrure d'octylène, comme on le voit, peut donc être pris comme point de départ pour obtenir tous les dérivés de la série octylique.

Parmi les 18 modifications théoriquement possibles de l'hydrure d'octylène ou octane normal (Dibutyle), on n'en connaît qu'une seule avec certitude, c'est le diisobutyle,

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} > CH - CH^2 - CH^2 - CH < \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3, \end{matrix}$$

que l'on obtient par l'action du sodium sur l'iodure d'isobutyle, ou encore par l'électrolyse du sel de sodium sur l'acide valérianique ordinaire.

Cet isomère bout à 108°,5; il a pour densité 0,7135 à zéro.

3° Hydrure de nonylène ou de pélargylène.

Formules { Équiv. . . . . $C^{18}H^{20} = C^{16}H^{16}(C^2H^4)$.
{ Atom. . . . . C^9H^{20}

Il se rencontre dans la partie des huiles de pétroles qui passent à la distillation entre 136 et 138°.

Il se forme en même temps que le nonylène et d'autres carbures lorsque l'on distille l'alcool amylique avec le chlorure de zinc. Le mélange de nonylène et de son hydrure passe de 135 à 150° ; on opère la séparation au moyen du brome.

Il se produit encore lorsque l'on soumet à l'action de l'acide iodhydrique le cumène du goudron de houille (Berthelot). Volh l'a obtenu en faisant passer de l'hydrure de tétradécylène dans un tube de fer chauffé au rouge.

Enfin, il pourrait bien être identique avec le butylamyle,

$$C^{18}H^{20} = \begin{cases} C^8H^9 \\ C^{10}H^{11} \end{cases}$$

que l'on obtient en même temps que le butyle et l'amyle lorsque l'on fait bouillir pendant plusieurs jours un mélange d'iodures d'amyle et de butyle avec du sodium ; tout à fait pur, ce composé a une densité de 0,7247 à 6° ; sa densité de vapeur est 4,465 ; il bout à 130-132° et dévie à droite le plan de polarisation de la lumière polarisée.

L'hydrure de nonylène est un liquide incolore, très mobile, dont la densité à 15° est égale à 0,741, et la densité de vapeur à 4,54 (calcul : 4,5). Il possède une odeur citronnée. Comme son homologue inférieur, il dissout facilement les corps gras et les essences, tandis que les matières résineuses y sont peu solubles. Il bout à 136-137°.

Il brûle avec une flamme blanche, légèrement fuligineuse.

Le chlore l'attaque à une douce chaleur, avec dégagement d'acide chlorhydrique. En arrêtant le dégagement gazeux avant que tout le carbure soit attaqué, on obtient l'*ether nonylchlorhydrique* ou *chlorure de pélargyle*, liquide incolore, mobile, bouillant à 196°, ayant pour densité 0,899 à 16°.

Cet éther se comporte vis-à-vis des réactifs de la même manière que les éthers

chlorhydriques précédents : on peut le transformer en nonylène, mercaptan nonylique, nonylamine, éthers pelargyliques, etc.

4° Hydrure de décylène ou de rutyle.

Formules { Équiv. . . . . $C^{20}H^{22} = C^{18}H^{18}(C^2H^4)$
{ Atom. . . . . $C^{10}H^{22}$.

En continuant à distiller les pétroles privés des carbures précédents, on obtient une quantité notable d'une huile bouillant à 158-159°, ayant une odeur citronnée, encore plus manifeste que celle de l'hydrure de pélargylène : c'est l'hydrure de décylène.

L'hydrure de décylène est un carbure limpide, incolore, ayant pour densité 0,757 à la température de 15°. Sa densité expérimentale est de 5,04 (calcul : 5).

Avec le chlore, il donne un premier produit de substitution, l'*éther décylchlorhydrique* ou *chlorure de décyle*, liquide bouillant vers 200°, qui permet de préparer aisément tous les autres dérivés appartenant à la série décylique.

5° Hydrure d'undécylène.

Formules { Équiv.. . . . . $C^{22}H^{24} = C^{20}H^{20}(C^2H^4)$
{ Atom. . . . . $C^{11}H^{24}$

A l'aide de rectifications ménagées, on finit par isoler des pétroles d'Amérique un liquide incolore, limpide, bouillant à 180-182°, ayant pour densité 0,765 à 16° ; son odeur rappelle celle des carbures précédents, mais elle est moins agréable. Son analyse et sa densité de vapeur, qui est égale à 5,458 (calcul : 5,49), lui assignent pour formule $C^{22}H^{24}$; c'est l'hydrure d'undécylène. MM. Cahours et Demarçay l'ont trouvé dans les produits formés pendant la distillation des acides gras bruts dans un courant de vapeur d'eau surchauffée.

Le chlore l'attaque à une douce chaleur, d'où résulte un premier terme de substitution bouillant à 220-224°, l'*éther undécylchlorhydrique*, $C^{22}H^{23}Cl$.

Cet éther se présente sous la forme d'une liqueur de couleur faiblement ambrée ; la potasse, l'ammoniaque, le monosulfure et le sulfhydrate de potassium, le cyanure de potassium, l'attaquent à la manière des carbures précédents.

6° Hydrure de duodécylène ou de lauryle.

Formules { Équiv. . . . . $C^{24}H^{26} = C^{22}H^{22}(C^2H^4)$.
{ Atom. . . . . $C^{12}H^{26}$

Ce carbure bout à 196-200°. C'est un liquide incolore, très limpide, à odeur légèrement térébenthinée. Sa densité à 20° est égale à 0,778 ; sa densité de vapeur à 5,972 (calcul : 5,98).

Il brûle avec une flamme éclairante, mais fuligineuse ; c'est un bon dissolvant des matières grasses, et, en général des matières hydrocarbonées.

Les acides concentrés et le brome n'ont aucune action sur lui ; mais le chlore le transforme aisément en éther duodécylchlorhydrique, corps bouillant à 242-245°, ayant pour densité 0,933 à la température de 22° ; il peut se transformer sous l'influence des réactifs en un grand nombre de dérivés undécyliques.

7° Hydrure de tridécylène ou de cocinyle.

Formules { Équiv. . . . . $C^{26}H^{28} = C^{24}H^{24}(C^2H^4)$.
Atom. . . . . $C^{13}H^{28}$

Ce carbure bout à 216-218°. C'est un liquide incolore, très limpide, à odeur manifestement térébenthinée ; sa densité à 20° est égale à 0,706, sa densité de vapeur à 6,569 (calcul : 6,481). Son pouvoir dissolvant pour les matières grasses est considérable. Il brûle avec une flamme plus fuligineuse que ses homologues inférieurs.

Le chlore le transforme en un éther chlorhydrique ayant pour formule $C^{26}H^{27}Cl$; c'est l'*éther undécylchlorhydrique* ou *hydrure d'undécylène monochloré*.

8° Hydrure de tétradécylène ou de myristyle.

Formules { Équiv. . . . . $C^{28}H^{30} = C^{26}H^{26}(C^2H^4)$.
Atom. . . . . $C^{14}H^{30}$

Il bout à 236-240°. Sa densité à 20° est égale à 0,809 ; sa densité de vapeur a été trouvée expérimentalement de 7,019 (calcul : 6,974).

Il est incolore, très limpide, possède une odeur térébenthinée. Il jouit de tous les caractères des carbures qui précèdent.

Le chlore le transforme en un éther chlorhydrique qui bout vers 200°, et qui est attaqué à la manière ordinaire par les alcalis, l'ammoniaque, le sulfure et le sulfhydrate de potassium, l'acétate de potassium, etc.

9° Hydrure de pentadécylène ou de bényle.

Formules { Équiv. . . . . $C^{30}H^{32} = C^{28}H^{28}(C^2H^4)$
Atom. . . . . $C^{15}H^{32}$

Il a été trouvé par Pelouze et Cahours dans les parties lourdes des pétroles distillant entre 255 et 260°. C'est un liquide incolore, semblable aux précédents par l'ensemble de ses propriétés physiques et chimiques. Sa densité à 19° est égale à 0,825, et sa densité de vapeur à 7,526 (calcul : 7,467).

Le chlore donne à chaud plusieurs produits de substitution dont le premier terme, $C^{30}H^{31}Cl$, n'est autre chose que l'*éther pentadécylchlorhydrique* ou *chlorure de bényle*.

10° Hydrure d'hexadécylène ou de palmityle.

Formules { Équiv. . . . . $C^{32}H^{34} = C^{30}H^{30}(C^2H^4)$.
{ Atom. . . . . $C^{16}H^{34}$.

Le dernier produit sur lequel Pelouze et Cahours ont attiré l'attention dans leurs recherches sur le pétrole est l'*hydrure d'hexadécylène, hydrure de cétyle* ou de *palmityle*.

C'est un liquide incolore, ne s'éloignant pas par ses caractères de ses homologues inférieurs, si semblables entre eux.

La densité de vapeur, déterminée au bain d'alliage à la température de 320°, est de 8,078 (calcul : 7,961).

Au-dessus de ce carbure, il en existe encore de plus condensés dans les parties les moins volatiles des huiles de pétrole, mais ils n'ont pas été isolés jusqu'ici.

Voici un tableau, dressé par Pelouze et Cahours, qui résume les principaux caractères physiques des corps qui précèdent :

CARBURES FORMÉNIQUES A ÉQUIVALENTS ÉLEVÉS.

NOMS DES CARBURES.	Formules.	Densités.	Points d'ébullition.	DENSITÉS		Équivalents en volumes.
				sous forme gazeuse.	théoriques.	
Hydrure de butylène	C^8H^{10}	0,600 à zéro.	Vers zéro.	»	»	»
Hydrure d'amylène	$C^{10}H^{12}$	0,628 à + 18°	30°	2,557	2,555	4 vol.
Hydrure d'hexylène	$C^{12}H^{14}$	0,669 à + 18°	68°	3,055	3,029	»
Hydrure d'heptylène.	$C^{14}H^{16}$	0,699 à + 16°	92 à 94°	3,600	3,521	»
Hydrure d'octylène.	$C^{16}H^{18}$	0,726 à + 15°	116 — 118°	4,010	4,015	»
Hydrure de nonylène	$C^{18}H^{20}$	0,741 à + 15°	136 — 138°	4,541	4,508	»
Hydrure de décylène	$C^{20}H^{22}$	0,757 à + 16°	158 — 162°	5,040	5,001	»
Hydrure d'undécylène	$C^{22}H^{24}$	0,766 à + 16°	180 — 182°	5,458	5,494	»
Hydrure de duodécylène . . .	$C^{24}H^{26}$	0,778 à + 20°	198 — 200°	5,973	5,987	»
Hydrure de tridécylène. . . .	$C^{26}H^{28}$	0,795 à + 17°	218 — 220°	6,569	6,481	»
Hydrure de tétradécylène. .	$C^{28}H^{30}$	0,809 à + 20°	236 — 240°	7,019	6,974	»
Hydrure de pentadécylène . .	$C^{30}H^{32}$	0,825 à + 19°	258 — 262°	7,526	7,467	»
Hydrure d'hexadécylène. . . .	$C^{32}H^{34}$	»	Vers 280°	8,078	7,961	»

II

CARBURES ÉTHYLÉNIQUES

A chacun des carbures forméniques qui précèdent correspond, en général, un carbure éthylénique et un carbure acétylénique, par perte de deux ou de quatre équivalents d'hydrogène : on a ainsi trois carbures qui dérivent directement les uns des autres et qui contiennent la même quantité de carbone dans leurs molécules. Règle générale, le plus hydrogéné est le plus volatil et le moins dense,

et les propriétés chimiques des deux séries de dérivés, carbures $C^{2n}H^{2n}$ et $C^{2n}H^{2n-2}$, sont parallèles à celles de l'éthylène et de l'acétylène, du propylène et de l'allylène, etc.

Les carbures éthyléniques à équivalents élevés existent dans la nature. On les a rencontrés dans les huiles de houille et de boghead, mélangés avec les carbures saturés et les carbures benzéniques. Chose remarquable, les huiles de pétrole n'en contiennent pas; on a émis l'opinion que cette circonstance était due à ce que les pétroles américains sont toujours accompagnés d'une grande quantité d'eau, laquelle se combine lentement aux carbures éthyléniques, en fournissant des produits solubles qui sont entraînés par les eaux souterraines, alors que les carbures saturés restent inaltérés et constituent les huiles de pétroles, telles que nous les connaissons (Lebel).

Quoi qu'il en soit, pour cette cause ou pour une autre, les carbures éthyléniques et condensés sont rares dans la nature; leur étude n'est pas aussi avancée que celle des carbures forméniques. Quelques-uns cependant sont assez bien connus, comme l'heptylène, le caprylène et le cétène.

1° Heptylène.

Formules { Équiv. . . . . $C^{14}H^{14}$
{ Atom. . . . . C^7H^{14}.

Syn. : *Œnanthylène. Heptylène normal.*

Préparation. — Propriétés.

Il paraît exister plusieurs carbures répondant à la formule $C^{14}H^{14}$, mais ils sont difficiles à distinguer, car, comme pour les hexylènes, ils sont très rapprochés au point de vue de leurs propriétés physiques et chimiques.

Gréville Williams, ayant traité l'huile de boghead par le brome, en présence de l'eau, a obtenu à l'état de bromure les carbures $C^{2n}H^{2n}$, les carbures saturés et benzéniques restant inaltérés; il a séparé ces bromures, régénéré les carbures par la potasse caustique et le sodium, opéré leur séparation par distillation fractionnée : la portion bouillant à 99°, ayant pour densité 0,718 à 18°, est constituée par de l'heptylène.

L'alcool heptylique, distillé sur du chlorure de zinc, se change en heptylène (Bouis et Carlet).

L'éther heptylchlorhydrique, dérivé de l'hydrure d'heptylène, est aisément saponifié par la potasse alcoolique. A cet effet, on chauffe le mélange en vase clos, pendant vingt-quatre heures; on sépare ensuite par l'eau un liquide léger, qui a la même composition que le gaz oléfiant : c'est de l'heptylène bouillant à 94°, susceptible de se combiner au brome avec dégagement de chaleur (Pelouze et Cahours).

En chlorant l'hydrure d'heptylène et en attaquant par le sodium les produits de substitution ainsi obtenus, Schorlemmer a préparé le même corps bouillant entre 95 et 100°. Il se forme encore, en même temps que l'éther heptylacétique, lorsque

l'on attaque l'éther heptylchlorhydrique par l'acétate de potassium dissous dans l'acide acétique.

L'heptylène est un liquide incolore, léger, très mobile, doué d'une odeur quelque peu alliacée. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Les auteurs ne sont d'accord ni sur le point d'ébullition, ni sur la densité, ce qui tient sans doute à ce que le carbure n'a pas toujours été obtenu à l'état de pureté ou à ce qu'il se trouve mélangé à des isomères.

Le brome s'y combine aisément; il en résulte un liquide pesant, doué d'une odeur éthérée et camphrée, rappelant un peu celle du bromure d'éthylène; bien que ce bromure s'altère par la distillation, on peut cependant le vaporiser dans un courant de vapeur d'eau.

Les isomères de l'heptylène ne sont pas connus avec certitude. On doit considérer comme isomères ou comme identiques les corps suivants :

1° L'heptylène obtenu au moyen de l'éther heptylchlorhydrique.

Il bout à 94° (Pelouze et Cahours); à 96°, et sa densité à 17°5 est égale à 0,758 (Schorlemmer).

2° Celui que l'on retire du chlorure d'œnanthol traité par le sodium, liquide bouillant à 95°.

3° Celui que l'on prépare au moyen de l'iodure de diméthylisobutylcarbinol. Il bout à 83-84°; sa densité à zéro est égale à 0,714. Il se combine directement à l'acide iodhydrique pour reproduire son générateur.

4° Celui qui dérive du chlorure ou de l'iodure de pentaméthyléthol. Il bou 78-80°; il donne avec le brome un bromure, $C^{14}H^{14}Br^2$, à masse cristalline semblable au camphre. Il se combine à l'acide iodhydrique pour reproduire l'iodure correspondant.

5° Enfin, en chauffant à 180° l'acide oxyisocaprylique avec de l'acide sulfurique très étendu, on obtient un heptylène qui bout à 81-83°, ayant pour densité 0,6983 à 14°. Il se combine directement à l'acide iodhydrique pour former l'iodure de diméthylisobutylcarbinol; il est probablement identique avec celui qui dérive de cet iodure.

Heptylène chloré et Heptylidène.

Le chlore se combine directement à l'heptylène pour former différents produits d'addition et de substitution encore peu connus.

On a préparé un chlorure d'heptylène en faisant tomber goutte à goutte de l'œnanthol sur du perchlorure de phosphore contenu dans une cornue tubulée :

$$C^{14}H^{14}O^2 + PhCl^5 = PhCl^3O^2 + C^{14}H^{14}Cl^2.$$

On emploie les deux corps dans le rapport de leurs équivalents. La réaction terminée, on soumet le produit à la distillation en recueillant à part ce qui passe au-dessus de 150°, aussi longtemps que les vapeurs ne sont pas colorées. Le liquide condensé est lavé à l'eau pour enlever l'oxychlorure qui a été entraîné à la distillation, puis traité par le bisulfite de soude pour le débarrasser de l'œnanthol qui a échappé à l'action du perchlorure: on le dessèche ensuite sur du chlorure de calcium; on le rectifie, de manière à recueillir la portion qui bout entre 180 et 200°; en dernier lieu, on le soumet à une distillation fractionnée.

Bref, on obtient un liquide mobile, transparent, incolore, plus léger que l'eau, dont l'odeur rappelle celle de l'œnanthol. Il bout à 191°.

Il est vivement attaqué par le sodium, avec formation de chlorure de sodium et d'heptylène. Bouilli avec une solution alcoolique de potasse ou avec de l'éthylate de sodium, il se dédouble en acide chlorhydrique, heptylène chloré et heptylidène.

Pour obtenir l'***heptylène chloré***, $C^{14}H^{13}Cl$, il convient de se servir d'une solution très concentrée de potasse alcoolique et de chauffer pendant plusieurs jours dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, ou mieux encore, faire réagir en tubes scellés, à 250°, le chlorure d'heptylène avec l'éthylate de sodium.

Même dans ces conditions, le produit final contient ordinairement à la fois du chlorure non attaqué, de l'heptylène chloré et de l'heptylidène; on l'étend d'eau, on le dessèche sur du chlorure de calcium, puis on le soumet à la distillation fractionnée.

Ainsi préparé, l'heptylène chloré bout à 155°. Le sodium ne l'attaque pas à froid, mais à chaud une réaction violente se manifeste brusquement : il se forme du chlorure de sodium et de l'heptylène bouillant à 95° (Limpricht).

Traité à la température de 140°, en vase clos, par la potasse alcoolique, il se change en ***heptylidène***, $C^{14}H^{12}$, liquide très fluide, plus léger que l'eau, ayant une odeur alliacée et bouillant à 106-108° (Limpricht).

L'heptylidène est le premier carbure connu appartenant à la série $C^{2n}H^{2n-2}$. Il brûle avec une flamme fuligineuse; il est soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine. Le brome s'y combine énergiquement : il le transforme d'abord en bibromure, $C^{14}H^{12}Br^2$; puis, en présence d'un excès de brome et à la lumière, en tétrabromure d'heptylidène, $C^{14}H^{12}Br^4$. Ce dernier composé, purifié par des lavages et ensuite desséché, constitue un liquide dense, doué d'une odeur de fenouil, soluble dans l'éther et dans la benzine, peu soluble dans l'alcool; il ne peut être distillé sans décomposition. Le sodium ne l'attaque pas à froid; à chaud, l'action est si énergique que le mélange peut s'enflammer (Limpricht et Rubien).

En traitant par la potasse alcoolique l'heptylène bromé, Truchot a obtenu un heptylidène bouillant à 103°, ayant pour densité 0,735 à la température de 20°.

2° Octylène.

Formules { Équiv. . . . . . . $C^{16}H^{16}$
{ Atom.. . . . . . . C^8H^{16}

Syn. : *Caprylène.*

L'octylène prend naissance dans la décomposition pyrogénée de plusieurs substances organiques : dans la distillation des huiles fixes et des acides gras, comme les acides palmitique et oléique; en chauffant au rouge sombre un mélange de 1 p. d'acide pélargonique et de 4 p. de chaux potassée par l'action du chlorure de zinc sur l'alcool amylique (Wertz).

Il se produit encore de l'octylène, et plus régulièrement, lorsque l'on chauffe le chlorure d'octyle avec la potasse alcoolique (Pelouze et Cahours). L'hydrure d'octylène, soumis à l'action du chlore, donne des produits de substitution chlorés que le sodium transforme partiellement en octylène (Schorlemmer). L'huile d'une espèce de hareng (Alosa Menhaden), saponifiée par la chaux, fournit à la distillation

un grand nombre d'hydrocarbures, parmi lesquels on a pu isoler un octylène bouillant à 121-122°, ayant pour densité 0,7396 à zéro.

Le procédé de préparation le plus avantageux est celui qui a été indiqué par M. Bouis : on attaque l'alcool caprylique par le chlorure de zinc.

Le chlorure de zinc fondu se dissout très bien dans l'alcool caprylique, en donnant un liquide transparent. En chauffant cette solution, il se forme de l'eau qui passe à la distillation, en même temps que l'octylène et l'alcool non décomposé :

$$C^{16}H^{18}O^2 - H^2O^2 = C^{16}H^{16}.$$

On cohobe deux ou trois fois, en prenant soin de rejeter le liquide aqueux qui se dépose au fond du récipient. On obtient finalement un produit qui distille régulièrement à 124-125°.

Dans cette opération, il ne se produit pas de complications analogues à celles que l'on observe avec les alcools butylique et amylique, contrairement à ce que l'on aurait pu croire; car, avec l'alcool butylique, par exemple, il se forme non seulement du butylène, mais encore de l'hydrure de butylène, des polymères nC^8H^8 et des carbures avec perte d'hydrogène, tandis que l'alcool caprylique se transforme entièrement en octylène sous l'influence du chlorure de zinc (Bouis).

L'octylène est un liquide incolore, d'une odeur assez forte, réfringent, ayant pour densité 0,823 à 17° (Bouis), 0,708 à 16° (Cahours). Sa densité de vapeur est égale à 3,954 (Cahours), 3,80 (Bouis), 4 (Wurtz), 4,17 (Schorlemmer). Théorie :

$$\frac{0,83 \times 16 + 0,0692 \times 32}{4} = 3,873.$$

Il bout sans décomposition à 124-125° (Bouis), à 118-120° (Pelouze et Cahours), au-dessous de 100° (Wurtz); de 115 à 117° (Schorlemmer).

Il brûle avec une flamme très éclairante. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther; il dissout bien l'iode, qui le colore en rouge : par l'agitation, il enlève même ce métalloïde à ses solutions aqueuses, ce qui permet de l'employer, dans l'analyse qualitative, à la manière du chloroforme ou de la benzine. Il dissout à chaud le biiodure de mercure, sel qui se dépose par le refroidissement en belles aiguilles jaunes, rougissant au moindre frottement.

Le caprylène est sans action sur le sodium, et, sous ce rapport, il peut avantageusement remplacer l'huile de naphte; toutefois, en présence du chlore, il se dégage de l'hydrogène et on obtient un composé qui a pour formule $C^{16}H^{15}Na^2Cl$:

$$C^{16}H^{16} + Na^2 + Cl = C^{16}H^{15}Na,NaCl + H.$$

Dans les mêmes circonstances, l'iode et le brome donnent naissance à des composés analogues.

Il est vivement attaqué par le chlore, le brome, l'acide nitrique.

Avec le chlore, l'action est si énergique que le mélange peut s'enflammer, si on ne prend soin de le refroidir; pour avoir une réaction régulière, il faut faire passer très lentement un courant de chlore sec dans le caprylène refroidi; le gaz est vivement absorbé avec élévation de température et formation d'acide chlorhydrique;

en continuant l'opération jusqu'à ce que toute absorption cesse, même au soleil, on finit par obtenir un produit de substitution qui répond à la formule

$$C^{16}H^{11}Cl^{5}.$$

C'est un liquide visqueux, très dense, brûlant difficilement, en répandant des vapeurs fuligineuses.

Le brome exerce également une action très énergique : chaque goutte de ce liquide produit dans le carbure un sifflement et la décoloration est immédiate. Il se forme ainsi un bromure très dense, incolore, ayant pour formule $C^{16}H^{16}Br^{2}$ (Cahours).

La potasse alcoolique transforme successivement ce bromure en octylène bromé, liquide d'une odeur agréable qui bout à 285°; puis en *octylidène*, $C^{16}H^{14}$, liquide plus léger que l'eau, bouillant à 133-134°.

L'octylidène se combine énergiquement au brome pour former un tétrabromure, $C^{16}H^{14}Br^{4}$, qui possède une odeur de fenouil et qui ne peut être distillé sans décomposition.

Lorsque l'on verse peu à peu de l'acide azotique monohydraté sur du caprylène, en laissant la réaction se continuer lentement pendant quelques heures, il se dépose parfois au fond du vase des cristaux blancs, prismatiques, dont on augmente la quantité en chauffant le mélange avec précaution, à deux ou trois reprises différentes, et en le laissant refroidir chaque fois. Ces cristaux sont acides et donnent avec l'azotate d'argent un sel argentique qui détone brusquement à chaud.

Lorsque l'on ajoute l'acide azotique avec moins de précaution, il s'établit une réaction des plus violentes : à chaque affusion, il se produit un sifflement avec dégagement de vapeurs rutilantes; bientôt tout le liquide entre en ébullition et l'attaque se continue avec vivacité. Aussi, est-il bon de commencer la réaction avec de l'acide azotique à quatre équivalents d'eau. Dans cette réaction, il se produit à la fois un dérivé mononitré et un dérivé binitré. Pour obtenir ce dernier seulement, on ajoute à la fin de l'opération un mélange d'acide nitrique fumant et d'acide sulfurique, la température s'élevant assez pour qu'il ne soit pas nécessaire de chauffer.

L'*octylène dinitré*, $C^{16}H^{14}(AzO^{4})^{2}$, est un liquide dense, extrêmement peu soluble dans l'eau, à laquelle cependant il communique une coloration jaune et une odeur irritante. Soumis à l'action de la chaleur, il commence à bouillir vers 100°, mais le thermomètre s'élève graduellement jusqu'à 200°; arrivé à ce point, l'ébullition est si vive que la température monte jusqu'à 212°; pendant tout le temps de l'opération, il se dégage des vapeurs rutilantes.

Le résidu noirâtre, qui reste dans la cornue, est filtré, dissous dans la potasse et précipité par l'acide azotique; il répond à la formule de l'*octylène monobromé*, $C^{16}H^{15}(AzO^{4})$.

Traité par un mélange d'acide sulfurique, de bichromate de potassium et d'eau, l'octylène s'oxyde lentement en fournissant, non du méthylœnanthol, mais des acides caproïque et propionique (Ph. de Clermont).

Enfin, M. Bouis a obtenu un polymère en mélangeant l'octylène avec l'acide sulfurique; il se sépare bientôt à la surface du mélange une couche huileuse, qui va graduellement en augmentant, et que l'on purifie par des lavages à l'eau, à la

potasse et à l'alcool. C'est un liquide incolore qui commence à entrer en ébullition vers 250°, mais le thermomètre monte constamment et il se dégage des vapeurs à odeurs désagréables. Sa densité est égale à 0,814 à 15° ; il brûle avec une flamme fuligineuse. Il est insoluble dans l'eau, à peine soluble dans l'alcool froid, inattaquable par la potasse caustique, même à l'ébullition.

On admet que l'octylène, obtenu comme produit secondaire dans la préparation de l'iodure d'alcool octylique normal, bouillant à 122-123°, est isomérique avec celui qui vient d'être décrit. Son poids spécifique à 17° est égal à 0,7217.

3° Nonylène.

Formules { Équiv. . . . . $C^{18}H^{18}$
Atom . . . . C^9H^{18}.

Syn. : *Élaène-Pélargylène.*

Il a été obtenu dès l'année 1836 par M. Fremy, en même temps que l'hexylène, dans la distillation sèche de certains acides gras. Il a été retrouvé parmi les produits de la distillation sèche de l'alcool amylique, en présence du chlorure de zinc; il se forme également en soumettant à la distillation le produit de la saponification de l'huile de hareng (Warren et Storer).

C'est un liquide plus léger que l'eau, bouillant à 140° (Wurtz), ayant pour densité de vapeur 4,54 (théorie : 4,4). Il a une odeur très pénétrante et brûle avec une belle flamme blanche. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

L'acide sulfurique est sans action sur lui.

Le brome s'y combine directement en produisant un bromure, $C^{18}H^{18}Br^2$, liquide non distillable qui est vivement attaqué par la potasse caustique, avec production d'un liquide volatil bromé dont le point d'ébullition n'est pas constant, car il bout depuis 140° jusqu'à 200° et au delà (Wurtz).

Le *chlorure de nonylène*, $C^{18}H^{18}Br^2$, se forme par combinaison directe, à la température ordinaire. C'est un liquide huileux, plus dense que l'eau, doué d'une odeur agréable, rappelant celle de l'anis, brûlant avec une flamme verte fuligineuse (Fremy).

4° Décylène.

Formules { Équiv. . . . . . . $C^{20}H^{20}$
Atom. . . . . . . $C^{10}H^{20}$.

On l'obtient en traitant le dérivé monochloré de l'hydrure correspondant par une solution alcoolique de potasse.

Il bout à 160°.

Il se combine au brome pour former un dibromure, $C^{20}H^{20}Br^2$. Ce bromure, traité par la potasse alcoolique, fournit du décylène monobromé, $C^{20}H^{19}Br$; celui-ci, chauffé à son tour pendant six heures avec trois fois son volume d'une solutiion alcoolique concentrée de potasse caustique, se transforme en *décénylène*, $C^{20}H^{18}$. Ce nouveau carbure bout à 165°; sa densité à 10° est égale à 0,784, et sa densité de

vapeur à 4,615. Il a une légère odeur d'oignon ; il fournit à la fois avec le brome un dibromure et un tétrabromure (Reboul et Truchot).

Le décylène est isomérique avec le diamylène qui s'obtient par l'action de l'acide sulfurique ou du chlorure de zinc soit sur l'alcool amylique, soit sur l'amylène lui-même (Balard). Le diamylène bout à 160° et sa densité à zéro est de 0,777.

5° Undécylène.

Formules { Équiv. . . . . $C^{22}H^{22}$ / Atom . . . . . $C^{11}H^{22}$

Il a été obtenu au moyen de l'alcool undécylique secondaire, qui se forme par l'hydrogénation de l'essence de rue sous l'influence du sodium.

L'acide bromhydrique transforme cet alcool en un éther bromé qui se scinde à la distillation en acide bromhydrique et en un carbure bouillant à 192-193° (Giesecke):

$$C^{22}H^{23}Br = HBr + C^{22}H^{22}.$$

6° Duodécylène ou laurylène.

Formules { Équiv. . . . . $C^{24}H^{24}$ / Atom . . . . . $C^{12}H^{24}$.

Il a été rencontré avec le précédent; et aussi avec le suivant, dans l'huile minérale de Rangoon par Warren et Storer. Les mêmes chimistes l'ont retiré du produit de la distillation sèche d'un savon calcaire d'huile de hareng.

D'après eux, le duodécylène bout à 212°,6 ; sa densité à zéro est égale à 0,8361 ; sa densité de vapeur est voisine de 6.

Il est isomérique avec le *tétrapropylène*, $4(C^6H^6)$, que l'on obtient en décomposant par l'eau l'acide propylsulfurique, formé lui-même au moyen du propylène et de l'acide sulfurique.

Le tétrapropylène bout vers 200° (Berthelot).

7° Tridécylène ou cocinylène.

Formules { Équiv. . . . . $C^{26}H^{26}$ / Atom. . . . . $C^{13}H^{26}$.

On l'obtiendrait sans doute en appliquant la méthode de Pelouze et Cahours, c'est-à-dire en enlevant par la potasse alcoolique une molécule d'acide chlorhydrique au dérivé monochloré de l'hydrure correspondant :

$$C^{26}H^{27}Cl - HCl = C^{26}H^{26}.$$

D'après Warren et Storer, il existe dans l'huile minérale de Rangoon.

Il bout à 233° et a pour densité 0,8445.

8° Tétradécylène ou myristylène.

Formules { Équiv. . . . . . . $C^{28}H^{26}$
Atom. . . . . . . $C^{14}H^{28}$.

S'obtiendra probablement, comme le précédent, en prenant pour point de départ l'hydrure de tétradécylène monochloré.

9° Pentadécylène ou bénylène.

Formules { Équiv. . . . . . . $C^{30}H^{30}$
Atom . . . . $C^{15}H^{30}$.

Même observation que ci-dessus.

Il est isomérique ou identique :

1° Avec le *triamylène*, $3(C^{10}H^{10})$, que l'on obtient en polymérisant l'amylène, et qui bout vers 270°.

2° Avec le *pentapropylène*, $5(C^6H^6)$, qui bout vers 250-255°, et que l'on obtient en même temps que le tétrapropylène (Berthelot).

10° Hexadécylène.

Formules { Équiv. . . . . . . $C^{32}H^{32}$
Atom. . . . . . . $C^{16}H^{32}$.

Syn. : *Cétène-Éthalène.*

Il a été obtenu en 1836 par Dumas et Péligot en distillant l'éthal, à deux ou trois reprises, sur de l'acide phosphorique anhydre.

Dans la distillation des éthylsulfates, on obtient de l'huile douce de vin dont l'un des composants présente la même formule, c'est-à-dire de l'éthylène 8 fois condensé :

$$C^{32}H^{32} = 8(C^4H^4).$$

L'éthalène est un liquide incolore, huileux, tachant le papier à la manière d'un corps gras. Il bout à 275° sans altération. Sa densité à 15° est égale à 0,7893 (Mendelejeff), sa densité de vapeur à 8,007 (Dumas et Péligot).

Il est insoluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther ; il est à peu près sans saveur. Il brûle à la manière des huiles, avec une belle flamme blanche.

Il s'unit lentement à froid aux hydracides, plus rapidement à 100°. A cette dernière température, la moitié du carbure entre en combinaison, après 100 heures de chauffe; mais on ne peut guère séparer les éthers ainsi formés de l'excès de leur générateur, car ils ne peuvent distiller sans décomposition (Berthelot).

Agité avec de l'acide hypochlorure maintenu à basse température, il s'y combine en formant une chlorhydrine,

$$C^{32}H^{30}(H^2O^2)(HCl),$$

que l'on peut extraire au moyen de l'éther. Ce véhicule entraîne un peu de sublimé corrosif provenant de l'oxychlorure mercurique qui accompagne l'acide hypochloreux.

On évapore, on agite le résidu avec un peu de chlorure d'ammonium, puis on se débarrasse du cétène, qui peut encore exister, en chauffant le liquide à 250° dans un courant d'acide carbonique. Il reste une huile qui ne se solidifie pas à — 15° et qui distille vers 300° sans altération. Ainsi purifiée, cette chlorhydrine perd une molécule d'acide chlorhydrique par la potasse et se convertit en un *oxyde de cétène*,

$$C^{32}H^{30}(H^2O^2),$$

qui cristallise en aiguilles déliées (Carius).

Le cétène s'unit directement au brome pour former un bromure, $C^{32}H^{32}Br^2$, que la potasse alcoolique transforme en *cétène monobromé*, $C^{32}H^{31}Br$; ce dernier corps, à son tour, attaqué par la chaux hydratée, ou mieux par l'éthylate de sodium, perd tout son brome à l'état d'acide bromhydrique et se change en *cétylène*, $C^{32}H^{30}$, liquide incolore, plus léger que l'eau, distillant sans décomposition à 280-285°.

Le cétylène est soluble dans l'alcool et dans l'éther ; il se solidifie au-dessous de — 25°. Il s'unit facilement au brome en donnant un bromure que la potasse alcoolique attaque à la manière ordinaire. Enfin, le chlore donne avec lui de nombreux produits de substitution encore mal définis.

III

HUILES DE PÉTROLE. — PÉTROGÈNE. — PARAFFINE.

On a d'abord désigné sous le nom de *naphte* une huile odorante que l'on rencontre dans la nature et qui présente une grande analogie avec celle que l'on obtient directement par la distillation des bitumes et des asphaltes. Le naphte est formé par un mélange de plusieurs hydrocarbures, ordinairement souillé de matières étrangères qui le colorent en brun plus ou moins foncé ; en cet état, on lui a donné le nom de *pétrole*.

On le trouve en abondance sur les bords de la mer Caspienne, en Perse, en Chine, à Java, en Italie, par exemple dans le duché de Parme. On l'a même rencontré en France, à Gabian (Hérault). Un dépôt très remarquable de pétrole se trouve dans la région du Caucase, à l'est de la mer Caspienne, où il forme des sources peu profondes, connues de toute antiquité et dont on retire depuis des siècles jusqu'à 3 ou 4000 litres de liquide par jour. En adoptant la méthode américaine, en creusant jusqu'à 250 pieds, on a trouvé des sources qui jaillissent jusqu'à 40 ou 50 pieds au-dessus du sol et qui fournissent actuellement jusqu'à 20 millions de livres, ainsi que 200 000 livres de paraffine et d'asphalte. Aujourd'hui, la plus grande partie des huiles de pétrole nous vient d'Amérique, qui en possède des nappes d'une richesse pour ainsi dire inépuisable.

Le pétrole est surtout constitué par des carbures forméniques, dont les plus simples, comme le formène, les hydrures d'éthylène et de propylène, constituent *les gaz combustibles* qui sont utilisés sur place pour le chauffage et l'éclairage ; puis viennent les essences de pétrole, les huiles lampantes, les huiles lourdes, produits qui ont été surtout étudiés par Pelouze et Cahours.

Les huiles de pétrole sont constituées par des mélanges à proportions variables

d'hydrocarbures gazeux, liquides et solides, dont les points d'ébullition varient depuis — 4° jusqu'à 500°. D'après M. Granier, on peut les diviser en trois catégories : les essences légères ou éthers de pétrole, les huiles lampantes et les huiles lourdes :

100 p. de pétrole brut, distillées dans une simple cornue de verre, sans serpentin ni réfrigérant, au moyen d'une lampe à alcool, donnent après deux heures de chauffe les produits suivants :

1° 14 p. d'essence pesant 600 grammes par litre ;

2° 60 p. d'essence ordinaire pesant 800 grammes par litre ;

3° 20 p. d'huile lourde, claire, bonne à brûler ;

4° 6 p. de résidus et pertes, ces dernières s'élevant à 4 p. environ par suite de la simplicité de l'appareil employé.

D'après Ronalds, les parties les plus volatiles ne renferment pas de formène mais on y trouve en abondance les hydrures d'éthylène, de propylène et de butylène [1].

Held et Melinger ont constaté dans les pétroles bruts de Valachie la présence de produits acides que l'on peut enlever au moyen d'une lessive de soude; on peut ainsi isoler, d'après ces savants, entre autres produits, un acide monobasique répondant à la formule $C^{22}H^{20}O^4$, appartenant par conséquent à la série acétylénique; mais les propriétés que l'on attribue à cet acide en font plutôt un homologue de l'acide acétique ; ce sont là, d'ailleurs, des produits tout à fait secondaires.

Le pétrole brut, après distillation, est divisé en un certain nombre de produits commerciaux qui prennent les désignations suivantes :

1° L'*éther de pétrole*, comprenant les huiles légères, bouillant entre 45° et 70°. Il est surtout constitué par les hydrures d'amylène, d'hexylène et d'heptylène. Il possède, à la température ordinaire, une tension de vapeur considérable, ce qui le rend très inflammable et d'un maniement dangereux.

Lorsqu'on le fait passer en vapeurs dans un tube chauffé au rouge, en d'autres termes, lorsque l'on soumet à la dissociation les pétroles légers, on obtient des carbures incomplets de divers ordres qui peuvent se recombiner entre eux sous l'influence d'une chaleur plus prolongée pour former des carbures de plus en plus complexes, conformément aux synthèses pyrogénées si bien étudiées par M. Berthelot. C'est ainsi que l'éthylène, le propylène, le butylène, l'amylène, l'acétylène prennent simultanément naissance, en donnant ultérieurement les produits de leurs condensations ou de leurs combinaisons réciproques (Prunier). En opérant au rouge sombre et sur des quantités convenables, avec des vapeurs qui passent entre 50 et 80°, on peut obtenir, par exemple, toute la série des carbures qui résultent de la combinaison de l'acétylène avec les carbures éthyléniques, tels que les suivants :

1° L'*éthylacétylène*	$C^4H^2(C^4H^4)$	$= C^8H^6$
2° Le *propylacétylène*	$C^4H^2(C^6H^6)$	$= C^{10}H^8$
3° Le *butylacétylène*	$C^4H^2(C^8H^8)$	$= C^{12}H^{20}$
4° L'*amylacétylène*.	$C^4H^2(C^{10}H^{10})$	$= C^{14}H^{12}$

Mais de tous ces carbures, c'est surtout l'éthylacétylène (crotonylène) qui se

1. *Journal prakt. Chem.*, t. XCV, p. 421.

forme en grandes proportions; ses homologues supérieurs seraient sans doute plus facilement obtenus en prenant pour point de départ les vapeurs du liquide suivant.

2° L'*essence de pétrole*, bouillant entre 70 et 120°. Elle est formée en grande partie par les hydrures d'hexylène, d'heptylène et d'octylène ; comme elle émet des vapeurs à la température ordinaire, elle doit être employée avec des précautions spéciales, par exemple en utilisant des lampes à éponge pour sa combustion. Mélangées à l'air, ses vapeurs constituent le ***gaz combustible de Mill.***

3° L'*huile de pétrole rectifiée* ou *huile lampante.*

Elle contient des hydrocarbures bouillant de 150° à 280°, depuis l'hydrure de nonylène jusqu'à l'hydrure d'hexadécylène. Elle n'émet pas de vapeurs inflammables à la température ordinaire et l'on peut y éteindre une allumette enflammée.

Pour la faire servir à l'éclairage, il est nécessaire de l'agiter, d'abord avec de l'acide sulfurique, afin de la priver des carbures éthyléniques et autres matières étrangères qu'elle renferme, puis avec une lessive de soude qui s'empare de l'acide sulfureux, de matières acides et de divers composés oxygénés ; en dernier lieu, elle est filtrée, avant d'être livrée à la consommation.

4° L'*huile lourde de pétrole*, comprenant des carbures très condensés, bouillant jusque vers 400°. Elle n'est plus propre à l'éclairage, mais elle sert au chauffage et pour lubrifier les machines ; elle contient des carbures solides, notamment de la paraffine.

Lorsque l'on arrête la distillation du pétrole, alors qu'il reste encore dans la masse une certaine quantité d'huile lourde, que l'on évapore le résidu à air libre, tant qu'il se dégage des vapeurs âcres, puis que l'on décolore le résidu par des filtrations sur du noir animal, on obtient un mélange blanc, onctueux et inodore, de consistance butyreuse, constituant la *vaseline*, qui sert à préparer différents produits pharmaceutiques ; elle sert notamment d'excipient à plusieurs médicaments pour usage externe, comme les pommades ophthalmiques.

Le résidu de la distillation du pétrole brut est constitué par des matières goudronneuses; ces dernières, portées au rouge, se décomposent en produisant des carbures volatils pouvant remplir les mêmes indications que les liquides qui précèdent. Il ne reste plus dans les appareils qu'un résidu solide et charbonneux.

La nature du traitement de ces produits ultimes varie d'ailleurs suivant les localités.

En Pensylvanie, par exemple, lorsque l'on a retiré l'essence et l'huile lampante, on fait passer les produits visqueux dans de vastes cornues chauffées à feu nu, jusqu'à ce qu'il ne reste plus qu'une sorte de coke pour résidu. Il se forme ainsi une certaine quantité de produits gazeux, qui se dégagent, et de produits liquides plus ou moins volatils qui sont réunis aux masses à épurer. Vers la fin du traitement, il passe un produit solide fort curieux, le *pétrocène*, ayant une couleur verte très prononcée, une densité de 1,2 environ : c'est un mélange renfermant divers carbures cristallisables, qui ont été désignés sous les noms de carbozène, carbopétrocène, thallène, etc. (Tweddle), carbures dont les points de fusion sont très élevés, depuis 190° jusqu'à 240°.

Ces mélanges d'hydrocarbures solides très condensés ne peuvent d'ailleurs être complètement séparés, ni par la distillation, ni par cristallisation fractionnée ; en faisant usage de dissolvants convenablement appropriés, comme l'alcool bouillant,

le chloroforme, l'éther, la benzine, etc., on peut séparer divers carbures déjà connus : l'anthracène, le phénanthrène, le chrysène, le pyrène, le chrysogène, le benzerythrène, le fluoranthrène, carbures qui titrent jusqu'à 95 pour 100 de carbone.

On peut même isoler de ce pétrocène des carbures plus pauvres en hydrogène qui titrent jusqu'à 96 et même 97 pour 100 de carbone, et qui répondent aux formules suivantes :

$(C^8H^2)^n$ contenant	96	pour	100 de	carbone
$(C^{10}H^2)^n$ —	96,77	—	—	
$(C^{12}H^2)^n$ —	97,29	—	—	
$(C^{14}H^2)^n$ —	97,69	—	—	

n étant variable, mais ayant, en général, une valeur supérieure à 4 (Prunier).

Comme on le voit, ces carbures de plus en plus condensés, de plus en plus pauvres en hydrogène, conduisent graduellement aux charbons proprement dits, comme le noir de fumée, le coke, le charbon de cornue, etc.

Parmi les carbures solides et cristallisables contenus dans les pétroles, le plus important est celui qui a été désigné sous le nom de *paraffine*, mélange complexe de carbures solides dont le point de fusion est moins élevé que ceux qui constituent le pétrocène

La paraffine, qui a été retirée dès l'année 1830 du goudron de bois par Reichembach, existe dans un grand nombre de produits complexes : on l'a retirée des goudrons de houille; de matières qui proviennent de la distillation des substances animales; des huiles lourdes de pétrole, de celles qui résultent de la distillation sèche du boghead, des schistes et des bitumes naturels; des produits de la décomposition pyrogénée de la cire seule, ou mélangée préalablement avec de la chaux, etc.

Bien qu'elle se présente sous forme d'une belle substance d'apparence cireuse et cristalline, elle ne peut être considérée comme un principe défini, car son point de fusion peut varier depuis 43° jusqu'à 80° et au delà. C'est un mélange à proportions variables de carbures forméniques, à équivalents très élevés, qui ne peuvent être distillés sans se décomposer partiellement. Toutefois, ce mélange paraît surtout renfermer un carbure $C^{48}H^{50}$, qui donne à l'oxydation par l'acide nitrique de l'acide paraffinique, $C^{48}H^{48}O^4$ (Pouchet).

On obtient facilement la paraffine en soumettant au refroidissement le mélange des carbures provenant du pétrole brut, qui passent à la distillation entre 300 et 400; on purifie le dépôt par expression et on le décolore par le noir animal.

La paraffine est un corps solide, incolore, dont la texture cristalline rappelle celle du blanc de baleine; elle est inodore, sans saveur. Elle bout vers 300° et au-dessus, en émettant bien avant ce terme des vapeurs blanches qui s'enflamment facilement à l'air en brûlant avec une flamme brillante.

Elle est insoluble dans l'eau, très peu soluble dans l'alcool froid, très soluble dans l'alcool concentré et bouillant, dernier véhicule qui l'abandonne par le refroidissement sous forme de belles aiguilles blanches, friables, solubles dans l'éthrer, les essences, les huiles de goudron, de schiste et de pétrole.

Elle n'a ni point d'ébullition fixe, ni point de fusion constant. C'est ainsi qu'en

soumettant à l'action de la chaleur une paraffine pure de Weissenfele, bouillant vers 300° et fondant à 53°, Bolley et Tuchschmid ont observé que, dès la température de 150°, il passe un peu de matière fusible à 45°; vers 200°, un autre produit fondant à 44°,5, tandis que le point de fusion du résidu fondait à 53°,5.

La paraffine est surtout remarquable par sa grande résistance aux agent schimiques, même les plus énergiques.

L'acide sulfurique concentré ne l'attaque pas à froid; à chaud, une portion se carbonise, tandis que l'autre passe à la distillation.

L'acide nitrique ordinaire ne l'attaque que très lentement, mais l'acide nitrique fumant la transforme en acides monobasiques à 4 équivalents d'oxygène, notamment en acide paraffinique, et en acides gras à équivalents moins élevés, comme les acides acétique, butyrique et valérianique. Un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potassium donne des résultats analogues.

Chauffée pendant longtemps au contact de l'air, vers 250°, elle absorbe lentement l'oxygène de l'air et finit par se convertir en une masse molle, élastique, plus ou moins colorée, contenant jusqu'à 19,7 °/₀ d'oxygène (Bolley et Tuchschmid).

L'acide hypochloreux, les hydracides, les alcalis caustiques, même bouillants, n'ont sur elle aucune action notable.

Le chlore et le brome l'attaquent en donnant des produits de substitution chlorés et bromés (Bolley).

La paraffine est utilisée pour confectionner des bougies translucides, pour rendre imperméables à l'air et à l'eau les bouchons, les tissus, les surfaces métalliques, les jus sucrés, les capsules et les vases en verre dans lesquels on veut conserver des liquides qui attaquent le verre, etc.

IV

APPLICATIONS DES HYDROCARBURES AU CHAUFFAGE ET A L'ÉCLAIRAGE.

Les carbures d'hydrogène constituent la principale source de lumière artificielle utilisée par l'homme. Ces carbures doivent être amenés à l'état gazeux. Tantôt on les prend en nature, comme les gaz qui s'échappent des sources de naphte ou ceux que l'on fabrique dans les villes, le gaz d'éclairage par exemple; tantôt on les fait dériver des matières organiques riches en carbone et en hydrogène, comme les résines, les huiles végétales, les acides gras, la cire, le bois, etc.

Mais il ne suffit pas d'enflammer des hydrocarbures pour avoir une lumière convenable, plusieurs conditions devant être remplies pour arriver à un résultat satisfaisant. L'hydrogène, par exemple, brûle facilement en dégageant une chaleur considérable, et sa flamme est pâle, à peine visible; que l'on augmente maintenant la pression ou que l'on ajoute des vapeurs hydrocarbonées, capables de fournir par leur décomposition des particules charbonneuses portées à l'incandescence, et la flamme de l'hydrogène deviendra très éclairante.

Il faut avoir égard aux conditions suivantes pour qu'un carbure d'hydrogène puisse être utilisé dans l'éclairage :

1° *Rapport convenable entre le carbone et l'hydrogène qui brûlent simultané-*

ment. — Lorsque l'hydrogène domine, comme dans le gaz des marais, la flamme est peu éclairante; si, au contraire, c'est le carbone qui est en excès, la flamme est fuligineuse, comme cela a lieu avec la benzine, le dipropargyle, l'essence de térébenthine. En voici la raison :

Au moment de la combustion, l'oxygène se porte de préférence sur l'hydrogène et s'y combine pour former de l'eau; le carbone est en même temps attaqué, mais une partie est mise à nu; ce carbone libre, porté à l'incandescence, réfléchit la lumière et rend la flamme éclairante; s'il est en excès, il ne peut plus brûler complètement, faute d'une quantité suffisante d'oxygène : il s'échappe partiellement sous forme d'une fine poussière noirâtre qui constitue le noir de fumée, et la flamme devient fuligineuse; en effet, ces particules charbonneuses, sorties du milieu incandescent, se refroidissent rapidement et constituent une sorte de brouillard qui vient s'interposer entre l'œil et la flamme. Au moment où elles sont encore lumineuses, leur température n'est plus assez élevée pour fournir une belle lumière; aussi, cette dernière est-elle rougeâtre, par suite de la prédominance des rayons les moins réfrangibles du spectre. Ces dernières conditions se trouvent réalisées dans la combustion des carbures benzéniques, des térébenthènes, des matières résineuses, trop riches en carbone, trop pauvres en hydrogène.

L'expérience démontre que le rapport entre le carbone et l'hydrogène est convenable, lorsque ces deux éléments sont unis à équivalents égaux. Tel est le cas de l'éthylène et de ses homologues. L'importance de ce rapport a été signalée autrefois par Davy; mais cela n'est pas suffisant, car la condensation des éléments, suivant la remarque de Frankland, joue un rôle également capital.

2° *Condensation des éléments dans le gaz hydrocarboné.* — Pour apprécier l'importance de cette seconde condition, il suffit de faire brûler comparativement les carbures éthyléniques. A la vérité, l'éthylène, le propylène et le butylène donnent des flammes très éclairantes, mais le premier gaz l'emporte sous ce rapport sur les deux autres dont les flammes sont notablement fuligineuses, et, par suite, moins éclairantes. Cela tient à ce que la quantité de carbone à brûler dans l'unité de temps, toutes choses égales d'ailleurs, est d'autant plus considérable que le poids moléculaire est plus élevé. D'où il suit que l'on doit pouvoir faire disparaître la fuliginosité par l'addition d'une vapeur moins carburée et susceptible de donner par elle-même une flamme peu éclairante. C'est en effet ce que l'expérience confirme : l'hydrogène, mélangé en proportion convenable avec des vapeurs de benzine, finit par brûler avec une belle flamme blanche; l'essence de térébenthine donne en brûlant tant de noir de fumée que, même dans une pièce très vaste, tout le monde ne tarde pas à être incommodé : mêlée avec de l'alcool ($C^4H^4 + H^2O^2$), dont la flamme est pâle et jaunâtre, on obtient un produit, autrefois appelé ***gaz liquide***, qui brûle avec une flamme blanche très éclairante, etc.

3° *Pression des gaz.* — L'influence de la pression est une conséquence qui découle de ce qui précède. Lorsqu'elle augmente, elle détermine une sorte de condensation artificielle qui produit des effets analogues, dans le cas actuel, à la condensation moléculaire.

Ainsi, dans un air comprimé à plusieurs atmosphères, une bougie de bonne qualité se consume rapidement en dégageant du noir de fumée; dans un air très raréfié ou au sommet d'une haute montagne, la même bougie ne brûle plus qu'avec

une flamme peu éclairante, d'autant plus pâle que la raréfaction est plus considérable. Il se passe donc ici quelque chose d'analogue à ce que l'on observe entre la flamme pâle de l'alcool méthylique ($C^2H^2 + H^2O^2$) et celle de l'alcool amylique ($C^{10}H^{10} + H^2O^2$), dernière molécule dans laquelle le carbone est cinq fois plus condensé que dans la première.



Fig. 36. — Fabrication du gaz d'éclairage.

4° *Rapport entre le volume du gaz combustible et celui du gaz comburant.* — Pour que la combustion soit régulière, il faut une quantité d'air en rapport avec les proportions de carbone et d'hydrogène qu'il s'agit de brûler. On conçoit qu'une flamme très fuligineuse devienne éclairante lorsqu'on y introduit suffisamment d'air ; bien plus, la flamme peut devenir presque incolore sous l'influence d'un excès d'oxygène, tout le carbone étant oxydé dans ces conditions. C'est ce que l'on peut vérifier dans les laboratoires au moyen d'un bec de Bunsen, en faisant varier l'ouverture qui règle la prise d'air placée au bas de la cheminée d'appel.

En un mot, pour avoir une flamme éclairante, il faut qu'il y ait un rapport convenable entre le volume du gaz combustible et celui de l'air employé pour le brûler.

Telles sont les conditions qui doivent être remplies dans la fabrication d'un gaz destiné à l'éclairage.

Le plus important de tous ces gaz est celui que l'on obtient en chauffant la houille dans des cornues de terre réfractaire A,A (fig. 36), superposées dans un même four. Les parties volatiles ne peuvent pas être directement utilisées, car elles renferment des vapeurs condensables dont il est indispensable de se débarrasser. A cet effet, elles sont d'abord amenées dans un vase *n*, à fermeture hydraulique, puis dans une série de conduits métalliques refroidis. Il s'y dépose, d'une part, des liquides aqueux chargés de sels ammoniacaux, liquides utilisés pour la fabrication de l'ammoniaque; d'autre part, un liquide noir, épais, *le goudron de houille*, source précieuse d'hydrocarbures, puisqu'il est utilisé pour l'extraction d'une foule de carbures aromatiques : la benzine, le toluène, la naphtaline, l'anthracène, etc.

Ainsi privés de ces deux produits, les gaz sont mélangés dans de vastes gazomètres, mélange nécessaire, car la composition des gaz combustibles est loin d'être la même à tous les moments de la distillation. Au début, alors que la température n'est pas très élevée, le gaz est riche en composés suffisamment carbonés, tels que la benzine, l'acétylène, l'éthylène et ses homologues; à la fin de l'opération, on obtient surtout du gaz à flamme peu éclairante, comme l'oxyde de carbone, le gaz des marais et surtout l'hydrogène.

Enfin, avant de livrer le gaz d'éclairage à la consommation, il faut le soumettre à l'*épuration chimique*, c'est-à-dire lui faire traverser une couche d'hydrate de chaux, ou même un mélange poreux riche en oxyde de fer, afin de le priver de l'acide sulfhydrique qu'il renferme.

Voici la composition d'un gaz d'éclairage, qui donne de bons résultats à la combustion :

Hydrogène	45,8
Gaz des marais	35
Oxyde de carbone	6,6
Éthylène et homologues. Acétylène, vapeurs de benzine, etc.	6,4
Acide carbonique	3,7
Azote	2,5
	100

Sans abandonner l'emploi de la houille pour la préparation du gaz d'éclairage, on a cherché à utiliser d'autres matières organiques, comme les huiles végétales et les résines.

On a proposé de distiller la résine des pins et des sapins dans de vastes alambics pour la transformer en produits pyrogénés liquides; ces derniers, coulés dans des cylindres en fonte remplis de coke porté au rouge, donnent des gaz combustibles.

On peut aussi faire tomber directement la résine liquéfiée dans des cylindres de coke chauffé au rouge; les produits gazeux sont recueillis dans un gazomètre, après avoir subi une épuration dans un réservoir où se dépose une matière huileuse riche en hydrocarbures condensés, comme la benzine, le toluène, la napthaline.

Toutefois, la houille et ses variétés sont les seuls matériaux combustibles ca-

pables de fournir à la grande industrie la lumière ou la chaleur qui lui est nécessaire. Mais ces matières, employées en nature, ne laissent pas que de présenter de graves inconvénients, lorsque l'on se propose d'obtenir des températures très élevées. En effet, par l'emploi direct de la houille dans les foyers, on obtient inévitablement : ou une combustion incomplète des vapeurs combustibles, ce qui cause une perte de combustible; ou une combustion trop complète, ce qui détermine un abaissement de température, par suite de la grande masse d'air introduite dans le foyer. Dans la pratique, on préfère ce dernier inconvénient au premier.

On a cherché à éviter l'un et l'autre en substituant à la houille les gaz qui résultent de sa combustion, gaz que l'on brûle ensuite dans des appareils spéciaux.

L'application de ce procédé, indiqué à l'origine par Ebelmen, s'exécute industriellement au moyen des appareils Siemens. On y brûle des gaz combustibles variant peu dans leur composition et dans des conditions telles que l'excès de l'air est réglé à volonté, ce qui permet d'obtenir une température maximum. On évite ainsi par là les inconvénients signalés ci-dessus. Malheureusement l'air renferme les 4/5 de son volume d'un gaz inerte, l'azote, dont la présence au sein du gaz combustible abaisse nécessairement la température.

Théoriquement, la température la plus élevée doit être réalisée lorsque l'on met en présence les gaz combustibles purs et l'oxygène pur, en proportions exactement convenables pour que la combustion soit complète. Ces conditions ont été réalisées par Sainte-Claire Deville en brûlant de l'hydrogène, ou mieux du gaz d'éclairage, dans de l'oxygène pur; dans ce cas, la température est assez élevée pour couler en lingots, dans des creusets de chaux, plusieurs centaines de kilogrammes de platine.

Comme le gaz d'éclairage coûte cher et que l'oxygène ne peut être obtenu en grand d'une manière économique, on a essayé d'arriver pratiquement à des résultats analogues en utilisant les huiles de pétrole, ou plus exactement leurs vapeurs, pour le chauffage des machines et des chaudières à vapeur.

Bien que cette application ne soit pas encore passée dans la grande industrie d'une façon définitive par diverses circonstances particulières, telles que la complexité des appareils, la haute température qui fond les briques les plus réfractaires, les dépôts charbonneux qui s'effectuent dans les tuyaux, etc., on peut dire que les résultats déjà obtenus ont mis en évidence les avantages qui résultent de l'emploi des huiles de pétrole considérées comme combustible. On a démontré qu'elles sont susceptibles de fournir de hautes températures et la question économique est à peu près le seul obstacle qui puisse s'opposer dans l'avenir à leur vulgarisation.

CHAPITRE VIII

SÉRIE BENZÉNIQUE

Après les carbures éthyléniques et forméniques, les carbures pyrogénés sont les plus importants de tous, au double point de vue de leurs propriétés et de leurs applications industrielles. En effet, ils servent de point de départ à la fabrication des matières colorantes artificielles; les composés aromatiques s'y rattachent et peuvent en dériver par une série systématique de réactions, notamment en partant de la benzine ou triacétylène, qui peut être considérée comme le générateur commun de tous ces composés.

Les carbures pyrogénés se divisent en deux grands groupes :

1° Les *dérivés de l'acétylène et du formène*, c'est-à-dire les homologues de la benzine, constituant la *série benzénique*. Tels sont :

1° La *benzine* ou *triacétylène*. . . . $C^{12}H^6 = C^{12}H^4(H^2)$
2° La *méthylbenzine* ou *toluène*. . . $C^{14}H^8 = C^{12}H^4(C^2H^4)$
3° La *diméthylbenzine* ou *xylène* . . $C^{16}H^{10} = C^{12}H^4[C^2H^2(C^2H^4)]$
4° La *triméthylbenzine* ou *cumolène*. $C^{18}H^{12} = C^{12}H^4[C^2H^2.C^2H^2(C^2H^4)]$
5° La *tétraméthylbenzine* ou *cymène*. $C^{20}H^{14} = C^{12}H^4[C^2H^2.C^2H^2.C^2H^2.(C^2H^4)]$

et tous les carbures isomères avec ces derniers corps;

2° Les *polymères de l'acétylène* appartenant à la série *polyacétylénique* et comprenant :

1° Le *triacétylène* ou *benzine*. . . . . . . $(C^4H^2)^3 = C^{12}H^6$
2° Le *tétracétylène* ou *styrolène*. . . . . . $(C^4H^2)^4 = C^{16}H^8$
3° Le *pentacétylène* ou *hydrure de naphtaline* $(C^4H^2)^5 = C^{20}H^{10}$
et son dérivé la *naphtaline*. . . . . $C^{20}H^6$
4° L'*hexacétylène* ou *hydrure d'acénaphtène*. $(C^4H^2)^6 = C^{24}H^{12}$
et son dérivé l'*acénaphtène*. . . . . $C^{24}H^{10}$
5° L'*heptacétylène* ou *hydrure d'anthracène*. $(C^4H^2)^7 = C^{28}H^{14}$
et son dérivé l'*anthracène*. . . . . $C^{28}H^{12}$
etc., etc.

Tous ces carbures peuvent être formés en prenant pour point de départ l'acétylène, par combinaisons successives et en vertu d'un système régulier de réactions (Berthelot).

I

BENZINE

Formule. . . . . { Équiv. . . . . $C^{12}H^6 = (C^4H^2)^3 = C^{12}H^4(H^2)$.
{ Atom. . . . . C^6H^6.

Syn. : *Bicarbure d'hydrogène.* — *Benzol.* — *Phène.* — *Hydrure de phényle. Triacétylène.*

Historique.

En examinant le liquide qui se dépose dans un gaz portatif conservé sous pression, Faraday découvrit en 1825 un liquide qu'il désigna, d'après sa composition, sous le nom de *bicarbure d'hydrogène*, car il répondait à la formule

$$(C^2H)^4.$$

Huit ans après, Mitscherlich retrouva le même corps dans la distillation de l'acide benzoïque avec la chaux, et, pour rappeler cette origine, il lui donna le nom de *benzine*. Vers la même époque, Péligot constata la présence de ce carbure parmi les produits de la distillation sèche du benzoate de chaux.

La benzine peut d'ailleurs prendre naissance dans une foule de réactions, mais elle se trouve surtout dans le goudron de houille, où elle a été signalée par Leigh dès l'année 1842, puis retirée de ce produit par Hofmann de Mansfield.

Sa synthèse a été réalisée par M. Berthelot en chauffant dans une cloche courbe de l'acétylène, ce gaz subissant une triple condensation :

$$3C^4H^2 = C^{12}H^6.$$

A ce point de vue, la benzine est du triacétylène.

La benzine, ainsi que ses dérivés, a été l'objet d'un grand nombre de recherches de la part des chimistes, tels que : Baeyer, Beilstein, Berthelot, Carius, Coupier, Fittig et Tollens, Jungfleisch, Ladenburg, Merz, H. Müller, Wurster, Zincke, Zinin, etc., etc.

Formation.

La benzine prend naissance dans un grand nombre de réactions : dans la distillation sèche de l'acide quinique (Wœhler), et dans celle de l'acide phtalique, en présence d'un excès de chaux (Marignac), lorsque l'on dirige l'acide benzoïque en vapeurs dans un tube de fer chauffé au rouge (D'Arcet), et lorsque l'on chauffe au rouge des matières grasses (Faraday). On la trouve en petite quantité dans la décomposition pyrogénée de plusieurs liquides organiques, même très simples, comme l'alcool et l'acide acétique (Berthelot).

Elle se forme plus régulièrement dans un certain nombre de réactions, telles que les suivantes :

1° La réduction du phénol, de l'aniline, et autres corps analogues, par l'acide iodhydrique, à 280° :

$$C^{12}H^6O^2 + H^2 = H^2O^2 + C^{12}H^6$$
$$C^{12}H^7Az + H^2 = AzH^3 + C^{12}H^6.$$

La quercite se comporte de la même manière (Prunier) :

$$C^{12}H^{12}O^{10} + 2H^2 = 5H^2O^2 + C^{12}H^6;$$

2° L'acide benzoïque perd à chaud, sous l'influence des alcalis, une molécule d'acide carbonique et se transforme en benzine (Mitscherlich, Péligot) :

$$C^{14}H^6O^4 - C^2O^4 = C^{12}H^6.$$

La molécule d'acide phtalique se scinde de la même manière (Marignac) :

$$C^{16}H^6O^8 - 2C^2O^4 = C^{12}H^6.$$

Il en est de même de l'acide mellique (Baeyer) :

$$C^{24}H^6O^{24} - 6C^2O^4 = C^{12}H^6,$$

et probablement de tous les acides qui dérivent synthétiquement de la combinaison de la benzine avec l'acide carbonique pris à l'état naissant ;

3° Le styrolène, chauffé au rouge, reproduit ses générateurs :

$$C^{16}H^8 = C^4H^2 + C^{12}H^6.$$

Il en est de même, dans les réactions pyrogénées, des homologues de la benzine, ou lorsque l'on soumet les carbures polyacétyléniques à l'action de l'hydrogène (Berthelot) ;

4° D'une manière plus générale, presque tous les dérivés aromatiques, soumis à l'action d'une chaleur rouge, engendrent une notable quantité de benzine, et c'est précisément en raison de cette circonstance que l'on retrouve toujours ce carbure parmi les produits de la distillation de la houille.

Préparation.

On peut préparer rapidement la benzine par le procédé de Mitscherlich.

A cet effet, on distille à une douce chaleur de l'acide benzoïque additionné de trois fois son poids de chaux vive ; le produit de la distillation est lavé à la potasse, séché sur du chlorure de calcium et rectifié au bain-marie. L'acide fournit environ le tiers de son poids d'une benzine très pure ; mais cette dernière ne se retire plus guère que du goudron de houille, d'où l'on sait maintenant l'extraire à l'état de pureté parfaite. Mansfield a rendu industrielle cette préparation qui est l'objet d'une fabrication des plus importantes.

Le goudron de houille, d'abord déphlegmé, est distillé à feu nu dans de vastes cornues formées de chaudières cylindriques en tôle forte ou en fonte, légèrement bombées à leur partie inférieure qui doit être plus épaisse, car la température s'élève beaucoup vers la fin de l'opération.

On recueille, à l'extrémité du réfrigérant, une huile très fluide, l'*essence légère de houille*, qui constitue tout ce qui passe entre 160 et 200°, et dont la densité varie depuis 0,78 jusqu'à 0,85.

En continuant la distillation, il se condense, entre 200 et 220°, des produits connus sous le nom d'*huiles lourdes*, ayant pour densité 0,85 à 0,9 et contenant des phénols, de l'aniline, de la naphtaline, etc.

Les huiles légères renferment la benzine. Elles sont traitées successivement par l'acide sulfurique étendu pour enlever les alcaloïdes; par la soude, pour se débarrasser des phénols; puis, par de l'acide sulfurique concentré, pour détruire certains carbures très altérables, comme le styrolène. Il ne reste plus qu'à soumettre le produit ainsi purifié à des distillations fractionnées, afin de séparer la benzine, qui bout vers 80°, des autres carbures auxquels elle est encore associée, notamment ses homologues supérieurs : toluène, xylène, cumolène, cymène, derniers carbures qui sont d'ailleurs peu abondants.

Chaque portion est enfin rectifiée au moyen de l'appareil Coupier (fig. 37).

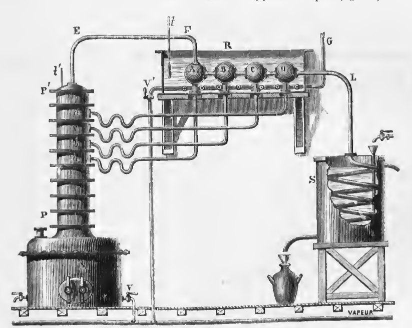


Fig. 37. — Appareil pour la rectification des carbures du goudron de houille.

Cet appareil se compose d'une chaudière M que l'on chauffe à l'aide d'un serpentin traversé par un courant de vapeur arrivant en V, les carbures traversent une colonne PP' où s'opère une première déphlegmation, puis ils se rendent dans une série de récipients en boule, A, B, C, D, maintenus à la température de 80° au moyen d'une solution de chlorure de calcium. Les carbures bouillant au-dessus de 80° sont condensés et ramenés dans le déphlegmateur, tandis que les vapeurs de benzine sont condensées dans un réfrigérant S.

On sépare de même les homologues de la benzine, en faisant varier successivement la température du bain au chlorure de calcium.

Ainsi isolée, la benzine est soumise à la cristallisation ; on la presse pour la séparer des liquides étrangers qui la souillent encore, et, après deux ou trois opérations semblables faites à basse température, on l'obtient à l'état de pureté parfaite.

Propriétés.

La benzine est un liquide mobile, limpide, incolore, dont l'odeur n'a rien de désagréable lorsqu'elle est parfaitement pure. Elle a pour densité 0,85 à 15°,5 (Faraday), 0,83 (Mitscherlich), 0,8991 à température de 6° (Kopp).

Louguinine a donné le tableau suivant pour les densités et les volumes à diverses températures :

Table des densités et volumes de la benzine,
calculés d'après les courbes d'expérience et les formules :

$$d = 0,8995 - 0,001047t - 0,000000497t^2$$
$$v = 1,000 + 0,00116t + 0,000002226t^{2\prime}.$$

	D'APRÈS LES FORMULES.		D'APRÈS LES COURBES D'EXPÉRIENCES.	
Températures.	Densités.	Volumes.	Densités.	Volumes.
0°	0,8995	1	0,8995	1
5°	0,8945	1,0059	0,8959	1,0063
10°	0,8890	1,0118	0,8887	1,0122
15°	0,8838	1,0179	0,8835	1,0183
20°	0,8784	1,0241	0,8780	1,0245
25°	0,8710	1,0304	0,8726	1,0308
30°	0,8676	1,0368	0,8675	1,0371
35°	0,8622	1,0432	0,8620	1,0435
40°	0,8568	1,0500	0,8567	1,0500
45°	0,8514	1,0565	0,8512	1,0567
50°	0,8454	1,0636	0,8468	1,0632
55°	0,8404	1,0705	0,8402	1,0706
60°	0,8349	1,0776	0,8349	1,0774
65°	0,8295	1,0848	0,8295	1,0846
70°	0,8238	1,0921	0,8238	1,0919
75°	0,8182	1,0995	0,8181	0,0905
80°	0,8126	1,1070	0,8129	1,1065

Une étude très soignée des propriétés physiques de la benzine a conduit l'auteur aux conclusions suivantes :

1° La benzine ne peut être considérée comme pure que si elle se solidifie à zéro et si elle possède à cette température une densité égale à 0,8995.

2° La congélation, qui se fait quelquefois brusquement au contact de corps étrangers, comme celui de l'eau, est toujours accompagnée d'une violente contraction ;

3° Elle ne possède pas de maximum de densité à l'état liquide (1).

1. *Annales de Chimie et de Physique*, t. XI, p. 465 ; 1867.

La benzine bout à 80-81° (Mansfield), à 80°,4 sous la pression normale (E. Kopp).

Elle est à peine soluble dans l'eau, à laquelle elle communique son odeur, facilement soluble dans l'alcool, l'esprit de bois, l'éther, l'acétone, etc. Elle dissout aisément le brome, l'iode, le soufre, le phosphore, surtout à chaud; les corps gras, les huiles essentielles, la cire, le caoutchouc, la gutta-percha, le camphre, le mastic, tandis que la gomme-laque, la gomme-gutte, le copal, la résine animée y sont peu solubles. Elle dissout également, mais en petite quantité, divers alcaloïdes, notamment la morphine, la strychnine, la quinine, mais non la cinchonine.

Elle est très inflammable; elle brûle avec une flamme brillante, notablement fuligineuse cependant.

Chauffée en vase clos, jusque vers 400°, elle n'éprouve aucune altération sensible; au rouge vif, dans un tube de porcelaine, elle se détruit en partie, et, dans cette action pyrogénée, elle engendre surtout du *diphényle*, par perte d'hydrogène :

$$2C^{12}H^6 - H^2 = C^{24}H^{10}.$$

Il se forme, en outre, un carbure cireux, fusible vers 200°, probablement le *chrysène*, et un carbure orangé, résineux, qui ne distille qu'au rouge sombre (Berthelot).

Dans les mêmes conditions, ses vapeurs, mélangées d'éthylène pur, donnent divers carbures, parmi lesquels on a isolé le styrolène, la naphtaline, le diphényle, l'acénaphtène, l'anthracène, et des carbures volatils au-dessus de 360°, le premier composé étant le plus abondant.

Le gaz des marais ne réagit pas au rouge sur la benzine pour former du toluène, comme on aurait pu le croire; mais à l'état naissant, la combinaison est facile; par exemple, en soumettant à la distillation un mélange d'acétate et de benzoate de sodium, on obtient une notable quantité de toluène, en même temps que de l'acétone, du méthylbutyrile, etc. Avec le styrolène, il se produit surtout de l'anthracène (Berthelot).

La benzine est un carbure très stable, qui n'est pas altéré par l'acide sulfurique froid pendant un contact de quelques instants. A chaud, il se forme de l'acide phénylsulfureux, tandis que l'acide fumant donne du sulfobenzide.

L'iode est sans action; le brome et le chlore donnent des produits de substitution qui seront examinés plus loin.

L'acide nitrique fumant le dissout immédiatement, sans dégagement de vapeurs nitreuses, si l'on a soin d'éviter toute élévation de température.

D'après Harnitz-Harnitsky, l'oxychlorure de carbone agit sur les vapeurs de benzine pour constituer du chlorure de benzoyle, mais M. Berthelot n'a pu reproduire cette synthèse.

Les métaux alcalins, les alcalis, le perchlorure de phosphore sont sans action. Toutefois, d'après Abeljanz, vers 250°, le potassium donne deux produits de substitution, $C^{12}H^5K$ et $C^{12}H^4K^2$.

D'après Carius, elle fixe trois molécules d'acide hypochloreux et se transforme en trichlorhydrine du phénose :

$$C^{12}H^6 + 3ClHO^2 = C^{12}H^6O^6(HCl)^3.$$

L'acide chloreux donne un dérivé de l'acide fumarique, transformable par oxydation en acide succinique.

L'action de l'hydrogène, ainsi que celle de l'oxygène, a été exposée précédemment.

Plusieurs autres réactions intéressantes ont été obtenues au moyen de la benzine. En voici quelques-unes :

D'après Carstanjen, l'oxychlorure de chrome ou acide chlorochromique exerce une action tellement énergique sur la benzine que toute la masse se résinifie ; on modère la réaction en se servant comme dissolvant d'acide acétique cristallisable, liquide sur lequel l'oxychlorure n'a pas d'action au-dessous de 100°. On obtient une attaque régulière en dissolvant 1 partie d'oxychlorure dans 2 parties d'acide acétique et en ajoutant peu à peu de la benzine en excès ; une vive ébullition ne tarde pas à se manifester et l'excès de benzine se sépare au-dessus d'une solution verte ; celle-ci est distillée jusqu'à ce que des cristaux commencent à se montrer dans le résidu. Par le refroidissement, on obtient une masse cristalline, que l'on purifie par cristallisation dans l'alcool, et qui est constituée par de la *trichloroquinone*, $C^{12}HCl^3O^4$, corps qui prend naissance d'après l'équation suivante :

$$8CrO^2Cl + C^{12}H^6 = C^{12}HCl^3O^4 + 4Cr^2O^3 + 5HCl.$$

Lorsque l'on ajoute goutte à goutte 1 à 1,5 parties de paraldéhyde à 100 parties d'acide sulfurique concentré, puis que l'on introduit dans le mélange fortement refroidi une quantité de benzine un peu supérieure à la proportion théorique et que l'on abandonne le mélange à lui-même pendant quelques heures, en ayant soin d'agiter de temps en temps, on obtient par l'addition de l'eau une matière visqueuse, foncée, à laquelle l'éther enlève du diphényléthane, $C^{28}H^{14}$:

$$C^4H^4O^2 + 2C^{12}H^6 - H^2O^2 = C^4H^4[C^{12}H^4(C^{12}H^6)].$$

Un mélange de benzine, d'acide lactique et d'acide sulfurique fournit un hydrocarbure qui paraît identique au précédent : l'acide lactique se dédoublant par l'acide sulfurique en eau, acide carbonique et adéhyde, cette dernière réagit sur la benzine comme précédemment (Baeyer).

Le bromal et le chloral, qui sont des dérivés aldéhydiques, se comportent d'une manière analogue (Baeyer).

En effet, lorsque l'on mélange une molécule de bromal avec deux molécules de benzine et que l'on ajoute au mélange le double de son volume d'acide sulfurique, le tout se colore en vert ; au bout de deux ou trois jours, il se sépare des cristaux volumineux, surtout si la benzine est en excès. On verse le produit dans l'eau, on lave à l'eau froide, puis à l'eau chaude la masse cristalline qui s'est formée et on la fait cristalliser dans l'alcool absolu ; ce véhicule abandonne des aiguilles ou des lames cristallines répondant à la formule $C^{28}H^{11}Br^3$. C'est du *diphényltribrométhane :*

$$2C^{12}H^5 + C^4HBr^3O^2 = H^2O^2 + C^4HBr^3[C^{12}H^4(C^{12}H^6)].$$

Ce corps fond à 89° ; à une température plus élevée, il se décompose. Il est soluble dans l'éther, le chloroforme, le sulfure de carbone, l'acide acétique et l'alcool

bouillant, peu soluble dans l'alcool froid, la benzine, l'aniline; ses cristaux appartiennent au système orthorhombique.

Avec le chloral, on obtient également un corps analogue, le *diphényltrichloréthane :*

$$C^4HCl^3[C^{12}H^4(C^4H^6)].$$

Traités par la potasse alcoolique, ces corps fournissent, par perte d'acide bromhydrique, deux dérivés :

1° Le *diphényldibrométhylène*, $C^{28}H^{10}Br^2$:

$$C^{28}H^{11}Br^3 + KHO^2 = KBr + H^2O^2 + C^{28}H^{10}Br^2,$$

corps qui fond à 83° et qui bout au-dessus de 300° ;

2° Le *diphényldichloréthylène*, $C^{28}H^{10}Cl^2$, qui peut distiller sans décomposition et dont les cristaux appartiennent au type orthorhombique.

L'amalgame de sodium ainsi que la poudre de zinc donnent avec ces dérivés benzéniques plusieurs produits qui sont encore assez mal déterminés. Cependant le diphényldichloréthane, avec la poudre de zinc au rouge, a fourni de belles lames fusibles à 120°, ayant les propriétés chimiques et la composition du stilbène $C^{28}H^{12}$ (Goldschmiedt).

En présence du chlorure d'aluminium, la benzine réagit sur les chlorures alcooliques primaires, secondaires et tertiaires, en donnant naissance à des composés qui ont été spécialement étudiés dans ces dernières années par plusieurs chimistes, notamment par Friedel et Crafts, Balsohn, Gustavson, Essner, etc. C'est ainsi que, dans ces conditions, le chlorhydrate d'amylène engendre plusieurs carbures, parmi lesquels on a pu caractériser l'amylbenzine (Essner), et que l'amylène se comporte exactement de la même manière; que l'éthylène fournit les dérivés éthylés de la benzine (Balsohn) ; que le chlorure de propyle fournit, non le propylbenzine, mais l'isopropylbenzine (Gustavson), etc., etc.

On a déjà exposé, dans la première partie de ce travail, les hypothèses qui ont été émises par Kékulé et par M. Berthelot sur la benzine, ainsi que les formules rationnelles qui en découlent; mais les auteurs ne sont pas d'accord sur ce dernier point.

Ladenburg a cherché à démontrer que les six équivalents ou atomes de carbone sont de valeur égale, conclusion à laquelle s'étaient déjà arrêtés Huebner et Alsberg.

Adrieenz a envisagé la benzine comme du *méthylpentol*, $C^2H^2(C^{10}H^4)$, en s'appuyant pour cela :

1° Sur l'existence de deux amines isomériques, l'aniline et la picoline, $C^{12}H^7Az$;

2° Sur l'existence de la pyridine, $C^{12}H^5Az$, dans le goudron de houille.

En étudiant l'action du brome sur la benzine, Rilliet et Ador ont obtenu, comme dérivés, les acides isophtalique et téréphtalique, mais pas d'acide phtalique ; d'après eux, aucune formule de constitution ne peut *directement* rendre compte de ce fait.

D'après Wroblewsky, il existe deux atomes d'hydrogène qui se trouvent dans la position *méta*, par rapport à l'hydrogène 1 (1 : 3 et 1 :5); deux atomes qui se trouvent dans la position *ortho*, par rapport à ce même atome d'hydrogène (1:2 et 1:6);

en un mot, les positions 3 et 5 sont équivalentes, et il en est de même des positions 2 et 6[1].

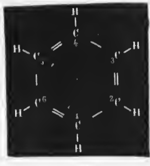


Fig. 38.

D'après Hinrichs, la formule générale de la molécule benzénique n'est pas un hexagone régulier, comme le veut Kékulé, mais celle d'un rhomboèdre. Voici, d'ailleurs, comment l'auteur s'exprime à ce sujet :

« La synthèse pyrogénée de la benzine, découverte par M. Berthelot, nous donne la raison de la petite diminution du rayon de giration, car la distance des deux atomes de carbone dans l'acétylène étant un peu moindre que l'unité, à cause de la saturation de deux affinités de chaque atome de carbone par l'autre, il en résulte que l'hexagone n'est pas tout à fait régulier, mais rhomboédrique, composé de trois côtés de l'unité de longueur (où les trois atomes d'acétylène se sont réunis), alternant avec les trois côtés un peu plus courts (où les deux atomes de carbone dans les atomes d'acétylène se sont combinés avec deux affinités ou atomicités chacun). Donc le rayon moyen sera un peu au-dessous de l'unité.

Formule graphique de la benzine.



Fig. 39.

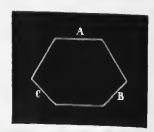


Fig. 40.

. Symbole de l'hydrogène monovalent ;
\+ — du carbone tétravalent ;

1. Les dénominations *ortho*, *méta* et *para*, purement conventionnelles du reste, sont assez mal choisies, car les positions 1 et 2, 1 et 6, par exemple, devraient appartenir à la série dite *para* (παρά, à côté), d'après l'étymologie du mot, non à la série *ortho*, et inversement.

A,B,C les trois atomes constituants d'acétylène représentant la synthèse de M. Berthelot :

$ab = cd = ef$, la distance mineure;

$bc = de = fa$, la distance moyenne et l'unité générale.

Donc $ab < 1$; donc la forme générale est un rhomboèdre [1]. »

D'après la chaleur de combustion de la benzine, Thomsen rejette également la formule hexagonale et adopte la formule prismatique ou étoilée, dans laquelle il y a 9 liaisons simples.

En s'appuyant sur la formation de l'acide carboxytartronique, Barth arrive à la même conclusion.

Toutes ces hypothèses sur la structure des molécules chimiques étant purement spéculatives, dans l'état actuel de la science, on ne s'y arrêtera pas davantage.

La benzine possède un isomère, le dipropargyle, déjà étudié précédemment. On peut se rendre compte de cette isomérie d'après les considérations suivantes.

La chaleur de combustion de ces deux isomères est très différente. En effet, d'après M. Berthelot, la benzine gazeuse dégage + 776 calories, et la somme des travaux accomplis depuis les éléments est faible, la chaleur dégagée étant d'ailleurs positive ou négative suivant l'état du carbone pris pour origine :

C^{12} (diamant) + $H^6 = C^{12}H^6$ gaz. absorbe — 12 cal.2 ; liquide... — 5 calories.

C^{12} (charbon) + $H^6 = C^{12}H^6$ gaz. dégage + 5 cal.8; liquide... + 13 —

La chaleur de combustion du dipropargyle est comprise entre + 842 calories et + 855 calories, dernière valeur plus probable; elle dépasse donc de près de $\frac{1}{10}$ celle de la benzine; en outre, on en déduit pour la chaleur de formation du dipropargyle gazeux :

C^{12} (diamant) + $H^6 = C^{12}H^6$ gaz. absorbe... — 82 cal.8.

C^{12} (charbon) + $H^6 = C^{12}H^6$ gaz. — — 64 cal.8.

Le dipropargyle gazeux est donc formé avec une absorption de chaleur considérable, à la manière de l'acétylène (— 61,1), de l'allylène (— 46,5) et de l'éthylène (— 15,4).

Il en résulte que la transformation du dipropargyle en benzine dégagerait + 70^{cal},8 ; elle serait accompagnée d'un accroissement de densité (0.89 au lieu de 0,82), le point d'ébullition différant à peine (81 et 85°).

A la vérité, le dipropargyle n'a pu encore être transformé en benzine, mais il possède une grande tendance à se polymériser; chauffé en vases clos pendant 4 heures, à 225°, il se change en un polymère fixe, résineux, insoluble dans l'éther, susceptible de se décomposer brusquement par la chaleur, comme le polymère de l'acétylène obtenu au moyen de l'effluve. Enfin, on sait que le dipropargyle, corps fort altérable, peut fixer jusqu'à 8 équivalents de brome; que l'acide nitrique fumant l'attaque violemment en formant des résines nitrées, sans nitrobenzine; que l'iode le polymérise, avec production de résines iodées; que l'acide sulfurique étendu engendre un hydrate volatil, dont l'odeur se confond avec celle de l'oxyde mésitylénique, dérivé de l'acétone, etc.

Comme l'indique leur mode de formation, la benzine et le dipropargyle jouissent

1. *Comptes rendus*, t. LXXX, p. 49; 1875.

donc de propriétés différentes : le premier corps se rapproche, jusqu'à un certain point, des carbures forméniques et n'est pas susceptible de se polymériser ; le second est un carbure plus incomplet qui se polymérise aisément ; bref, on peut exprimer ces différences au moyen des formules rationnelles suivantes :

$$\text{Dipropargyle. . . . . .}\quad C^{12}H^6 = [C^6H^2(-)(-)C^6H^4(-)(-)],$$

dérivé de l'hydrure de dipropylène :

$$C^6H^6(C^6H^8) = [C^6H^2(H^2)(H^2).C^6H^4(H^2)(H^2)].$$

$$\text{Benzine. . . . . .}\quad C^{12}H^6 = [C^4H^2(C^4H^2)(C^4H^2)],$$

dérivée de l'hydrure d'éthylène,

$$C^4H^6 = C^4H^2(H^2)(H^2).$$

L'acétylène lui-même résultant de l'union, deux par deux, des résidus forméniques $C^2H^4 - H^3$,

$$2(C^2H^4 - H^3) = C^4H^2,$$

et le dipropargyle, de l'assemblage 3 à 3 de ces mêmes résidus, on voit que les deux carbures de la formule $C^{12}H^6$ ont, en définitive, les mêmes générateurs éloignés et que l'ordre de combinaison est seul différent (Berthelot).

DÉRIVÉS CHLORÉS, BROMÉS ET IODÉS DE LA BENZINE.

I

DÉRIVÉS CHLORÉS.

Le chlore donne avec la benzine des produits d'addition et des produits de substitution, suivant les conditions dans lesquelles on opère.

A la température ordinaire, sous l'influence des rayons solaires, il se forme un beau produit d'addition, l'hexachlorure de Mitscherlich :

$$C^{12}H^6 + 3Cl^2 = C^{12}H^6Cl^6.$$

Au contraire, avec la benzine bouillante, en présence d'un peu d'iode, on obtient des produits de substitution qui forment une série très régulière, depuis la benzine monochlorée jusqu'à la benzine perchlorée ou chlorure de Julin (H. Müller).

De même que la benzine se combine directement au chlore sous l'influence de la radiation solaire, de même les benzines chlorées sont susceptibles de former des produits d'addition qui peuvent perdre de l'acide chlorhydrique sous l'influence de la chaleur ou des alcalis, de manière à engendrer des benzines chlorées qui sont isomériques avec celles que l'on obtient par substitution directe.

PRODUITS D'ADDITION.

HEXACHLORURE DE BENZINE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{12}H^{12}Cl^{6}$
Atom. . . . . $C^{6}H^{12}Cl^{6}$.

Syn. : *Trichlorure de benzine. — Chlorhydrate de trichlorobenzine.*

Ce corps a été découvert par Mitscherlich; il a été successivement étudié par Péligot, Laurent, Lesimple, Rosensthiel, etc.

On l'obtient facilement en exposant la benzine au soleil dans un grand flacon rempli de chlore; ce dernier est vivement absorbé et les parois se tapissent bientôt de cristaux transparents très fins, si le chlore n'est pas en excès.

D'après Lesimple, un mode avantageux de préparation consiste à amener le chlore dans le col d'un ballon renfermant de la benzine en ébullition et muni d'un réfrigérant de Liebig renversé. Après quelques heures d'action, on obtient une abondante cristallisation.

L'hexachlorure de benzine se présente sous la forme de prismes droits très aplatis, insolubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool et dans l'éther, fondant à 132° (Mitscherlich), entre 135° et 140° (Laurent). Il bout vers 288° en se décomposant partiellement, mais sans laisser de résidu. Soumis à de nombreuses distillations, ou mieux à l'action d'une solution alcoolique de potasse, il perd la moitié de son chlore à l'état d'acide chlorhydrique et se transforme en benzine trichlorée :

$$C^{12}H^{6}Cl^{6} = 3HCl + C^{12}H^{3}Cl^{3}.$$

Chauffé en solution acétique avec de l'acétate d'argent, vers 160°, pendant 30 heures, il y a formation de chlorure d'argent et la liqueur contient un corps qui réduit la solution cupro-potassique, corps que l'on isole au moyen de l'éther, après avoir saturé l'acide par un carbonate alcalin. C'est une huile colorée, très amère, qui paraît être constituée par un mélange de divers glucosides; on parvient à en séparer de petits cristaux qui renferment à la fois du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène et du chlore (Rosensthiel).

Otto et Ostrop ont fait connaître un *hexachlorure de benzine monochlorée* ou *hexachlorure de chlorobenzine*,

$$C^{12}H^{5}Cl,Cl^{6},$$

que l'on obtient en soumettant à l'action du chlore, sous l'influence de la radiation solaire, le sulfobenzide. Les parois de la cornue et celles du récipient où se fait l'expérience se recouvrent d'une couche de cristaux qui augmente peu à peu d'épaisseur; on sépare ces cristaux, on les lave avec un peu d'éther, on les comprime et on les fait cristalliser dans l'alcool absolu.

L'hexachlorure de chlorobenzine est un corps insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et dans l'éther froids, très soluble dans l'alcool bouillant. Il se présente sous forme d'aiguilles brillantes, incolores, fusibles à 255-257°, sublimables

sans décomposition. La potasse alcoolique l'attaque avec formation de chlorure de potassium.

L'hexachlorure de chlorobenzine représente à la fois un produit d'addition et un produit de substitution; il existe plusieurs corps analogues, comme on le verra plus loin.

PRODUITS DE SUBSTITUTION.

1°

BENZINE MONOCHLORÉE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{12}H^5Cl$.
Atom. . . . . C^6H^5Cl.

Syn. : *Chlorure de phényle.* — *Monochlorobenzol.*

Ce corps important a été successivement étudié par Laurent et Gerhardt, Scrugham, Riche, Hugo Müller, Jungfleisch, etc.

Pour l'obtenir, on peut partir indifféremment du phénol ou de la benzine, car les deux dérivés, chlorure de phényle et benzine monochlorée, ainsi préparés, sont identiques.

Lorsque l'on traite le phénol par le perchlorure de phosphore, on obtient un liquide épais (Laurent et Gerhardt), d'où l'on peut extraire un liquide bouillant à 136° (Scrugham) :

$$C^{12}H^6O^2 + PhCl^5 = PhCl^3O^2 + HCl + C^{12}H^5Cl.$$

On obtient plus facilement ce corps en attaquant la benzine par le chlore, en présence de l'iode (H. Müller); et ce mode de préparation s'applique à tous les autres dérivés chlorosubstitués de la benzine (Jungfleisch), de telle sorte que l'on obtient la série suivante (série α); la réaction ne donnant pas d'ailleurs d'isomères :

Benzine monochlorée α.	$C^{12}H^5Cl$
— bichlorée α.	$C^{12}H^4Cl^2$
— trichlorée α.	$C^{12}H^3Cl^3$
— tétrachlorée α.	$C^{12}H^2Cl^4$
— pentachlorée α.	$C^{12}H\,Cl^5$
— perchlorée α.	$C^{12}\;Cl^6$

Les benzines chlorées, qui dérivent à la fois de produits d'addition et de substitution, sont isomériques avec les précédentes (série B).

Otto a obtenu la benzine monochlorée par l'action du perchlorure de phosphore sur le sulfobenzide; elle prend encore naissance lorsque l'on chauffe avec du carbonate de soude le chloroplatinate de diazobenzol (Griess).

C'est un liquide incolore, mobile, très réfringent; son odeur, qui est très tenace, rappelle un peu celle des amandes amères. Elle reste liquide à — 35°, mais elle se transforme en une masse cristalline très dure sous l'influence d'un mélange réfrigérant d'acide carbonique solide et d'éther, solidification qui s'effectue au voisinage de — 40°.

Elle bout à 133° sous la pression de 0,757 et peut être distillée sans altération; sa densité à zéro est égale à 1,1293 (Jungfleisch).

Elle est insoluble dans l'eau, facilement soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, le sulfure de carbone, le chloroforme, les huiles de pétrole. Elle brûle avec une flamme fuligineuse, bordée de vert, à la manière des composés chlorés.

Sa stabilité est très grande, car elle ne s'altère que lentement lorsqu'on la fait passer dans un tube chauffé au rouge, et la potasse alcoolique est absolument sans action sur elle, même à la température de 200°.

L'acide sulfurique concentré la transforme en *acide benzinosulfurique chloré*, lequel donne avec la baryte un sel barytique soluble et cristallisable, ayant pour formule

$$C^{12}H^4Cl,Ba.S^2O^6 + H^2O^2.$$

A chaud, les métaux alcalins la transforment en *diphényle* (Fittig) :

$$2C^{12}H^5Cl + Na^2 = 2NaCl + C^{12}H^4(C^{12}H^6).$$

On obtient le même corps lorsque l'on fait passer ses vapeurs à travers une colonne de cuivre chauffée au rouge.

Mais, de tous les réactifs, c'est l'acide nitrique fumant qui exerce l'action la plus remarquable, car il la transforme simultanément en deux dérivés mononitrés, l'un solide α, l'autre liquide β.

1° *Benzine monochlorée mononitrée* α, $C^{12}H^4(AzO^4)Cl$.

Ce dérivé a été obtenu en premier lieu par M. Riche en prenant pour point de départ la benzine monochlorée du phénol; il a été successivement étudié par Sokoloff et Jungfleisch. Il appartient à la para-série (Beilstein et Kurbatow).

C'est un corps solide, incolore, qui cristallise en magnifiques lamelles qui peuvent atteindre jusqu'à 25 à 30 centimètres de longueur. Il fond à 83° et sa densité à la température de 22° est égale à 1,38. Il bout sans altération à 242°.

Il est insoluble dans l'eau, à peine soluble dans l'alcool froid, soluble dans l'éther, la benzine, le sulfure de carbone.

L'acide nitrique fumant ne l'attaque pas, même à l'ébullition; mais l'acide nitrosulfurique le transforme immédiatement en *benzine monochlorée binitrée* α.

Il résiste à la potasse aqueuse et la potasse alcoolique le change en *azoxybenzide chlorée*.

Enfin, les agents réducteurs, comme un mélange de grenaille d'étain et d'acide chlorhydrique, engendrent de l'*aniline monochlorée* α, $C^{12}H^5Cl\,(AzH^2)$.

2° *Benzine monochlorée mononitrée* β. $C^{12}H^4(AzO^4)Cl$.

Elle est liquide à la température ordinaire, mais elle fond à 15° et distille à 243°; à l'état liquide, sa densité est égale à 1,368 à 22°. Elle appartient à l'ortho-série (Beilstein et Kurbatow).

Elle cristallise en longues aiguilles d'une odeur suave et agréable, rappelant celle du mélilot et de la fève tonka.

Elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone, la monochlorobenzine, l'acide nitrique étendu, etc.

A l'ébullition, l'acide nitrique la transforme en *benzines monochlorées binitrées* α et β, suivant les conditions de l'expérience. L'acide nitrosulfurique exerce sur elle une action tellement énergique, et avec un tel dégagement de chaleur, qu'une vive ébullition se manifeste immédiatement, avec formation seulement de benzine monochlorée binitrée α.

Un mélange d'étain et d'acide chlorhydrique la change en *aniline monochlorée* β, liquide, isomère avec l'aniline monochlorée α et qui est cristallisée.

3° *Métachloronitrobenzine*, $C^{12}H^{4}(AzO^{4})Cl$.

En attaquant directement la nitrobenzine par le chlore, en présence de l'iode, Laubeinheimer a obtenu un dérivé chloré

$$C^{12}H^{4}Cl(AzO^{4})$$

qu'il identifie avec un troisième isomère des deux composés précédents, que Griess a préparé en chauffant avec de la soude le sel double platinique du dérivé diazoïque de la paranitraniline (α nitraniline d'Hofmann). C'est la *métachloronitrobenzine.*

Elle cristallise dans l'alcool en prismes aplatis qui sont des prismes orthorhombiques (Bodewig), pouvant atteindre jusqu'à 5 centimètres de longueur.

Son odeur est forte et rappelle celle des amandes amères.

Elle fond à 44°,4 (Laubeinheimer), à 46° (Griess, Beilstein et Kuhlberg). Elle bout à 235°,6, sous la pression de 0,74. Elle est soluble dans la benzine, le chloroforme, l'acide acétique, l'éther, l'alcool bouillant, beaucoup moins dans l'éther froid.

Pour achever de démontrer son identité avec celle qui dérive de la métadinitrobenzine fusible à 86° (Griess), Laubeinheimer les a converties en dichloroxazobenzides, qui se sont trouvées identiques.

Avec l'acide sulfurique fumant, à 100° et à la température d'ébullition, elle fournit successivement l'acide *métachloronitrobenzine-sulfonique* et l'acide métachloronitrobenzine disulfonique (Albert).

4° *Benzine monochlorée binitrée* α, $C^{12}H^{3}(AzO^{4})^{2}Cl$.

Elle se présente sous la forme de magnifiques cristaux, volumineux, limpides; son odeur est peu prononcée à froid; mais, à chaud, ses vapeurs sont extrêmement âcres.

Elle fond à 50°, bout à 315° en s'altérant légèrement; sa densité à 22° est égale à 1,697.

Insoluble dans l'eau et peu soluble dans l'alcool froid, elle est très soluble dans l'alcool bouillant, l'éther, le chloroforme, le pétrole, le sulfure de carbone; ce dernier véhicule, par une évaporation lente, dépose des cristaux qui pèsent jusqu'à 8 grammes (Jungfleisch).

Les agents réducteurs la transforment en *aniline chlorée nitrée* α, corps fort

remarquable qui cristallise en prismes rhomboïdaux droits (Des Cloizeaux), et qui fond à 89°.

5° *Benzine monochlorée binitrée β.*

On l'obtient en chauffant la benzine monochlorée mononitrée β avec l'acide nitrique fumant en excès. Ses cristaux, qui sont d'une grande fragilité, sont des prismes rhomboïdaux droits fondant à 43°, distillant vers 315°, ayant pour densité 1,5867 à 16°5.

Ils perdent leur transparence au contact de quelques parcelles de l'isomère α et se transforment alors complètement en ce dernier, car le point de fusion s'élève à 50°. Chose remarquable, la modification stable α peut néanmoins se transformer en son isomère par une sorte de trempe (Jungfleisch).

Chlorures de benzine monochlorée.

Le chlore n'attaque pas sensiblement la benzine monochlorée dans l'obscurité, mais des produits d'addition prennent naissance sous l'influence de la radiation solaire, ce qui fournit la série suivante :

$$C^{12}H^{5}Cl,Cl^{2}$$
$$C^{12}H^{5}Cl,Cl^{4}$$
$$C^{12}H^{5}Cl,Cl^{6}$$
$$C^{12}H^{5}Cl,Cl^{8}$$

Ce dernier corps a été décrit ci-dessus sous le nom d'*hexachlorure de chlorobenzine.*

En présence d'un excès de chlore, on obtient en outre des produits de substitution, savoir :

$$C^{12}H^{4}Cl,Cl,Cl^{2}$$
$$C^{12}H^{4}Cl,Cl,Cl^{4}$$
$$C^{12}H^{4}Cl,Cl,Cl^{6}$$
$$C^{12}H^{4}Cl,Cl,Cl^{8}$$

et sans doute d'autres produits de substitution encore plus avancés.

Le composé $C^{12}H^{4}Cl,Cl,Cl^{6}$ a été étudié par M. Jungfleisch.

Hexachlorure de benzine monochlorée chloré.

$$C^{12}H^{4}Cl^{8} = C^{12}H^{4}(Cl)Cl,Cl^{6}.$$

Ce corps prend naissance, ainsi que ses analogues, lorsque le chlore en excès agit au soleil sur la benzine monochlorée.

Il se forme des cristaux que l'on sépare du liquide huileux qui les accompagne; on les lave à l'alcool froid, puis on les fait cristalliser plusieurs fois dans le chloroforme bouillant.

Ce sont des prismes rhomboïdaux obliques. A 250°, ils ne fondent pas encore, mais ils se décomposent partiellement, avec dégagement d'acide chlorhydrique et

formation d'un produit plus faible qui n'est autre chose que de *la benzine quintichlorée α.*

Leur mode de formation indique que l'on doit les considérer comme de l'hexachlorure de benzine monochlorée, $C^{12}H^{5}Cl,Cl^{6}$, dans lequel un équivalent d'hydrogène a été remplacé par un équivalent de chlore.

Chauffés avec de la potasse alcoolique, ils se dédoublent en chlorure de potassium et en benzine quintichlorée,

$$C^{12}H^{4}(Cl)Cl,Cl^{6} + 3KHO^{2} = 3KCl + 3H^{2}O^{2} + C^{12}HCl^{5}.$$

L'hexachlorure de benzine monochlorée chloré fond à 74°; il est soluble dans l'alcool bouillant, et surtout dans le sulfure de carbone.

Il donne avec l'acide azotique fumant un dérivé nitré, qui n'est autre chose que la *benzine quintichlorée nitrée.*

2°

BENZINE BICHLORÉE α.

Formules { Équiv. . . . . $C^{12}H^{4}Cl^{2}$
Atom . . . . $C^{6}H^{4}Cl^{2}$

Syn. : *Paradichlorobenzol.*

Elle se présente sous forme de cristaux limpides, sublimables à la manière du camphre, appartenant au prisme rhomboïdal oblique (Des Cloiseaux).

Son odeur, qui est forte, assez agréable lorsqu'elle est très atténuée, provoque la toux et le larmoiement.

Elle fond à 53° (Jungfleisch), à 52° (H. Müller), distille sans altération à 171° (Jungfleisch), à 172° (H. Müller).

Sa densité à 20°5 est égale à 1,4581, à 1,25 au point de fusion, à 1,125 au point d'ébullition.

Insoluble dans l'eau et fort peu dans l'alcool froid, elle se dissout aisément dans la benzine, le sulfure de carbone, les huiles de pétrole, le chloroforme, l'alcool bouillant.

La potasse aqueuse et la potasse alcoolique sont absolument sans action sur elle, même à la température de 180°.

A chaud, l'acide sulfurique monohydraté la transforme en un acide sulfoconjugué, analogue à l'acide benzino-sulfurique, l'*acide benzinosulfurique bichloré :*

$$C^{12}H^{4}Cl^{2},S^{2}O^{6}.$$

Elle possède deux isomères, la benzine bichlorée β ou métadichlorobenzol et l'orthodichlorobenzol.

Beilstein et Kurbatow ont transformé par réduction les trois benzines chloronitrées isomériques, $C^{12}H^{4}Cl(AzO^{4})$, en chloranilines, et celles-ci, par l'acide azoteux, en chlorophénols, lesquels enfin ont été convertis par le perchlorure de phosphore en trois dichlororobenzines isomériques.

La benzine monochlorée mononitrée α (Para-chloronitrobenzine), fusible à 80° fournit par réduction la parachloraniline, fusible à 69-70°, bouillant à 230-231°;

elle fournit le parachlorophénol, fusible à 37°, bouillant à 217°, que le perchlorure de phosphore transforme en dichlorobenzine α ou paradichlorobenzine.

L'orthodichlorobenzine se forme par l'action du chlore sur la benzine, en même temps que l'isomère α.

Elle dérive de la benzine monochlorée mononitrée β, ou, plus exactement, de l'orthochorophénol :

$$C^{12}H^5ClO^2 + PhCl^5 = PhCl^3O^2 + HCl + C^{12}H^4Cl^2.$$

Elle est liquide, ne se fige pas à — 19° ; elle bout à 179° ; sa densité à zéro est égale à 1,3278.

L'acide nitrique fumant la convertit en deux dérivés mononitrés, dont l'un est liquide, tandis que l'autre cristallise en aiguilles fusibles à 43°.

Elle se combine, vers 210°, avec l'acide sulfurique fumant, en formant un acide sulfo-conjugué dont le sel de baryum cristallise en tables rhombiques.

Le sulfate d'orthochlorodiazobenzol, liquide bouillant à 229-230° et possédant pour densité 1,928 à 24°5, se change en orthodichlorobenzine sous l'influence de l'acide iodhydrique. La ***métadichlorobenzine*** s'obtient au moyen de la métachloroniline qui dérive de la métachloronitrobenzine de Griess.

On l'obtient encore en traitant par de l'alcool, saturé d'acide azoteux, le β dichloraniline.

C'est un liquide incolore qui se solidifie à — 18° et qui bout à 170-111° (Otto et Witt) ; sa densité à zéro est égale à 1,307.

Lorsque l'on traite par la potasse alcoolique un mélange de chlorures de benzine monochlorée, alors que l'action du chlore a été poussée assez loin, une vive réaction se manifeste, avec un tel dégagement de chaleur que la masse entre en ébullition. Lorsque l'opération est terminée, on précipite par l'eau la liqueur alcoolique ; le précipité huileux, soumis à la distillation fractionnée, fournit des benzines chlorées qui sont isomériques avec celles que l'on obtient par l'action du chlore sur la benzine, en présence de l'iode.

Ces nouvelles benzines, dérivées de produits d'addition et de substitution, seront désignées ici sous le nom de benzines chlorées β.

La benzine bichlorée β est liquide ; elle fond au-dessous de zéro, bout vers 175°. Elle résulte de la décomposition par la potasse alcoolique du dichlorure de benzine monochlorée :

$$C^{12}H^5ClCl^2 + KHO^2 = C^{12}H^4Cl,Cl + KCl + H^2O^2.$$

Son mode de génération est donc différent de celui de la benzine dichlorée α, origines différentes qui suffisent pour rendre compte de l'isomère de ces deux corps (Jungfleisch).

Elle est sans doute identique avec la métadichlorobenzine, à moins qu'elle ne soit un mélange de cette dernière et d'orthodichlorobenzine, car elle possède un point d'ébullition intermédiaire. .

Il est digne de remarque que les dérivés de l'*orthosérie* (1 : 2) sont en général liquides et possèdent les points d'ébullition et les points de fusion les plus bas, tandis que les dérivés de la série *Para* (1 : 4) sont en général solides et offrent les points d'ébullition et de fusion les plus élevés, alors que les propriétés des com-

posés de la *métasérie* (1 : 3) sont intermédiaires entre celles des séries para et ortho. Ainsi la paradichlorobenzine ou dichlorobenzine α fond à 53°, la métadichlorobenzine se solidifie à — 18°, tandis l'orthodichlorobenzine reste liquide à — 19°, etc.

Voici maintenant la description de quelques-uns des dérivés nitrés de la benzine dichlorée α.

1° *Benzine bichlorée mononitrée* α $C^{12}H^{3}(AzO^{4})Cl^{2}$.

L'acide nitrique fumant, ayant pour densité 1,19, dissout la benzine bichlorée α et la transforme immédiatement en *benzine bichlorée mononitrée*.

Cette dernière se présente sous forme de cristaux volumineux, liquides, mous, dérivant d'un prisme rhomboïdal bi-oblique.

Elle fond à 54°,5 et distille sans altération à 266°. Sa densité à 22° est égale à 1,669; son odeur est forte et désagréable.

Elle est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid, très soluble dans l'alcool bouillant, la benzine, le sulfure de carbone, le chloroforme.

La potasse alcoolique la transforme en axoxybenzide bichlorée, réaction qui a été étudiée ensuite par Laubeinheimer.

L'acide sulfurique la dissout facilement et la change en ***acide benzinosulfurique bichloré nitré***, tandis que les agents réducteurs donnent une ***aniline bichlorée***, cristallisée, fusible à 50° et bouillant vers 250°.

L'acide nitro-sulfurique l'attaque en fournissant deux isomères, qui sont les benzines bichlorées binitrées α et β.

2° *Benzine bichlorée binitrée* α, $C^{12}H^{2}(AzO^{4})^{2}Cl^{2}$.

Cristaux incolores, à odeur désagréable peu prononcée à froid, mais qui devient piquante et irritante à chaud.

Ils fondent à 87° en donnant un liquide qui distille à 312°; leur densité à 16° est égale à 1,71. Les dissolvants se comportent ici de la même manière que sur les corps précédents.

La benzine bichlorée binitrée α se dissout à chaud dans l'acide sulfurique concentré pour donner un *acide benzinosulfurique bichloré binitré*. Elle n'est attaquée ni par l'acide nitrique fumant, ni par le mélange nitro-sulfurique, ni par la potasse aqueuse. La potasse alcoolique l'attaque aisément et les agents réducteurs le transforment en *aniline bichlorée nitrée* α.

3° *Benzine bichlorée binitrée* β, $C^{12}H^{2}(AzO^{4})^{2}Cl^{2}$.

Elle cristallise beaucoup plus facilement que son isomère, et sous une forme plus nette; elle est également plus soluble dans l'alcool.

Elle fond à 107° seulement et bout à 318° : sa densité à 16° est égale 1,6945.

Au contact de l'acide sulfurique fumant, elle se transforme en ***acide benzinosulfurique binitré***, sans doute isomérique avec le précédent.

L'acide azotique fumant, le mélange nitro-sulfurique, la potasse aqueuse n'ont aucune action sur elle; mais la potasse alcoolique la transforme en beaux dérivés

analogues à l'axoxybenzide; enfin, les réducteurs la changent en *aniline bichlorée nitrée* β.

Chlorures de benzine bichlorée.

On obtient ces composés d'addition en faisant réagir au soleil le chlore sur la benzine :

$$C^{12}H^4Cl^2, Cl^2$$
$$C^{12}H^4Cl^2, Cl^4$$
$$C^{12}H^4Cl^2, Cl^6$$
$$C^{12}H^4Cl^2, Cl^8$$

Tous ces chlorures, traités par la potasse alcoolique, se scindent en acide chlorhydrique et en benzines chlorées correspondantes.

3°

BENZINE TRICHLORÉE

Formules { Équiv. . . . . $C^{12}H^3Cl^3$
Atom. . . . . $C^6H^3Cl^3$(1 : 2 : 4)

Syn. : *Trichlorobenzol* α.

Elle s'obtient en faisant réagir le chlore, en présence de l'iode, sur la benzine bichlorée α.

On l'obtient encore par l'action de la potasse alcoolique sur l'hexachlorure de Mitscherlich ou au moyen du dichlorophénol.

Elle est constituée par de gros cristaux incolores, limpides, paraissant appartenir au prisme droit rhomboïdal; son odeur est assez forte, non désagréable.

Elle fond à 17° et reste volontiers en surfusion ; elle distille à 206° (Jungfleisch), à 213° (Beilstein); sa densité à 16° est égale à 1,574.

Elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, les huiles de pétrole, le sulfure de carbone. Elle brûle avec une flamme fuligineuse bordée de vert.

Sa stabilité est fort grande, car elle n'est attaquée que par fort peu de réactifs. C'est ainsi que la potasse aqueuse ou alcoolique est sans action; que l'on peut la distiller sur de la baryte caustique sans la moindre altération.

L'acide sulfurique monohydraté ne l'attaque qu'à chaud pour former un acide sulfoconjugué, cristallisable, l'*acide benzinosulfurique trichloré*, $C^{12}H^3Cl^3,S^2O^6$.

Elle possède un isomère, le *trichlorobenzol*-β (1 : 3 : 5), qui s'obtient au moyen de l'α-trichloraniline et de la γ-dichloraniline, corps qui se présente sous forme de longues aiguilles fusibles à 63°,4, distillant à 208°, et qui émet des vapeurs à la température ordinaire (Körner).

D'après M. Jungfleisch, elle fond au voisinage de 60°, distille vers 210° et s'obtient en décomposant par la potasse alcoolique le tétrachlorure de benzine monochlorée :

$$C^{12}H^5Cl,Cl^4 + 2KHO^2 = C^{12}H^3Cl^3 + 2KCl + 2H^2O^2.$$

1° *Benzine trichlorée mononitrée-α*, $C^{12}H^{2}(AzO^{4})Cl^{3}$.

Ce composé s'obtient en attaquant la benzine trichlorée α, pure et cristallisable, par l'acide nitrique fumant. La dissolution est rapide à chaud; mais, chose remarquable, si l'on n'opère pas sur un produit parfaitement pur, l'action est lente et parfois presque nulle (Jungfleisch).

Elle se présente sous forme de belles aiguilles prismatiques, légèrement nuancées de jaune. Elle fond à 57°, bout à 288° et distille sans altération notable; sa densité à 22° est égale à 1,79.

Insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid, elle est très soluble dans l'alcool bouillant, moins soluble dans l'éther, la benzine et le sulfure de carbone.

L'acide nitrique fumant, la potasse aqueuse n'ont aucune action sur elle; la potasse alcoolique la transforme en *axoxybenzide trichlorée*.

L'acide sulfurique donne à chaud un *acide sulfo-conjugué nitrochloré*. Traitée par le mélange d'étain et d'acide chlorhydrique, elle fournit une *aniline trichlorée*, $C^{12}H^{4}Cl^{3}Az$, pouvant former, quoique difficilement, des sels cristallisables.

2° *Benzine trichlorée binitrée* α, $C^{12}H(AzO^{4})^{2}Cl^{3}$.

Ce corps s'obtient en traitant la benzine trichlorée ou le corps précédent, par un mélange d'acide nitrique fumant et d'acide sulfurique concentré, maintenu à une température voisine de son point d'ébullition. Il cristallise les aiguilles prismatiques à six pans, appartenant au système irrégulier. Il fond à 103°,5, bout à 335° en s'altérant légèrement; sa densité à 25° est égale à 1,85.

L'acide nitrique fumant, pur ou additionné d'acide sulfurique, est sans action, ainsi que la potasse aqueuse; par contre, la potasse alcoolique l'attaque énergiquement en formant des composés remarquables dont l'histoire se rattache à celle de l'axoxybenzide. Les agents réducteurs donnent une *aniline trichlorée nitrée*,

$$C^{12}H^{3}Cl^{3}(AzO^{4}),$$

qui joue le rôle d'une base salifiable.

Chlorures de benzine trichlorée.

La benzine trichlorée, en présence du chlore et au soleil, fixe directement cet élément pour engendrer des composés cristallisés qui se dédoublent aisément en benzines chlorées et en acide chlorhydrique. On obtient en effet la série suivante :

$$C^{12}H^{3}Cl^{3}, Cl^{2}$$
$$C^{12}H^{3}Cl^{3}, Cl^{4}$$
$$C^{12}H^{3}Cl^{3}, Cl^{6}$$
$$C^{12}H^{3}Cl^{3}, Cl^{8}.$$

4°

BENZINE QUADRICHLORÉE α.

Formules { Équiv. . . . . . $C^{12}H^{2}Cl^{4}$
{ Atom. . . . . . $C^{6}H^{2}Cl^{4}$(1 : 2 : 4 : 5).

Syn. : β - *Tétrachlorobenzol.*

Elle se prépare en mettant de côté, à mesure qu'ils se forment, les cristaux que l'on obtient lorsque le mélange de benzines chlorées, sur lequel agissent le chlore et le chlorure d'iode, arrive à un degré de chloruration assez avancé pour que l'ébullition ait lieu vers 220°.

Elle se forme aussi par l'action du chlore sur la benzine, ainsi qu'au moyen de la β-trichloraniline.

La solution éthérée ou sulfocarbonique donne, par évaporation lente, dans un matras à fond plat, de beaux cristaux, généralement maclés, appartenant au prisme rhomboïdal oblique (Des Cloizeaux).

Ces cristaux, qui sont limpides et incolores, exhalent une odeur pénétrante, désagréable. Ils fondent à 139°, en un liquide qui distille sans altération à 240° ; leur densité à + 10° est égale à 1,7344, à 1,45 au point de fusion, à 1,315 à la température d'ébullition (Jungfleisch).

La benzine quadrichlorée α est insoluble dans l'eau et dans l'alcool froid; à chaud, l'alcool en dissout une petite quantité, qui se dépose par le refroidissement sous forme de fines aiguilles.

L'éther, la benzine, le chloroforme, le sulfure de carbone la dissolvent assez bien à froid, encore mieux à chaud.

Ses vapeurs brûlent avec une flamme fuligineuse bordée de vert.

Elle est fort stable, car ni la potasse aqueuse, ni la potasse alcoolique ne peuvent détacher du chlore de sa molécule. L'acide sulfurique ne la dissout que sous l'influence de la chaleur pour former un acide sulfo-conjugué.

Même au soleil, le chlore ne s'y combine qu'avec une extrême lenteur, et ce n'est qu'après un temps très long que l'on peut obtenir des produits d'addition. La même remarque s'applique à la benzine quintichlorée.

On a décrit un isomère, le *tétrachlorobenzol* α (1 : 3 : 4 : 5) ou *benzine quadrichlorée* β.

On l'a préparée en décomposant les chlorures de benzine monochlorée par la potasse alcoolique; elle dérive sans doute de l'hexachlorure, $C^{12}H^{5}Cl,Cl^{6}$:

$$C^{12}H^{5}Cl,Cl^{6} + 3KHO^{2} = 3KCl + 3H^{2}O^{2} + C^{12}H^{2}Cl^{4}.$$

On l'obtient aussi au moyen de l'α-trichloraniline et au moyen de l'action du chlore sur le sulfobenzide.

Elle est sous forme de longues aiguilles, brillantes, nacrées, fusibles à 50-51°, distillables à 246°, solubles dans l'alcool bouillant, la benzine, l'éther, le chloroforme, le pétrole, le sulfure de carbone.

Le perchlorure d'antimoine la transforme en benzine hexachlorée, comme son isomère α.

Benzine quadrichlorée nitrée, $C^{12}H(AzO^{4})Cl^{4}$.

Pour préparer ce corps, il faut chauffer à une température voisine de l'ébullition, pendant quelques heures, un mélange de benzine quadrichlorée-α et d'acide nitrique fumant en grand excès. Il est même bon, vers la fin de l'opération, d'ajouter un peu d'acide sulfurique monohydraté pour rendre à l'acide nitrique son énergie première.

La réaction terminée, on verse le mélange dans une grande quantité d'eau, on recueille le précipité sur du fulmicoton, et on le lave, d'abord à l'eau pure, puis avec une dissolution étendue de potasse, afin de le débarrasser de toute trace d'acide.

La masse fondue est encore lavée avec la potasse pour enlever une matière jaunâtre qui colore la solution aqueuse en rouge, sans doute la quinone perchlorée, produite par l'oxydation d'une petite quantité du composé chloré sous l'influence de l'acide nitrique :

$$C^{12}H^2Cl^4 + 3\,O^2 = C^{12}Cl^4O^4 + H^2O^2.$$

Il ne reste plus qu'à faire cristalliser le résidu, décoloré et séché, dans l'alcool bouillant. Ce véhicule abandonne par refroidissement des aiguilles striées, volumineuses. Avec le sulfure de carbone, on obtient de magnifiques cristaux limpides, qui sont des prismes rhomboïdaux bi-obliques.

La benzine quadrichlorée nitrée fond à 99°, en donnant un liquide susceptible de surfusion, bouillant vers 304°, en s'altérant légèrement.

Sa densité à 24° est égale à 1,744.

Elle est inattaquable par l'acide nitrique bouillant et par la potasse aqueuse ; la potasse alcoolique agit sur elle avec énergie, et les agents réducteurs la transforment en *aniline quadrichlorée* $C^{12}H^3Cl^4Az$, corps qui cristallise en belles aiguilles nacrées.

5°

BENZINES QUINTICHLORÉES.

Formules { Équiv. . . . . $C^{12}HCl^5$
{ Atom. . . . . C^6HCl^5.

Deux corps répondent à cette formule, la benzine quintichlorée α et la benzine quintichlorée β ; la première s'obtient au moyen de la benzine et du chlore, en présence de l'iode ; la seconde, au moyen des chlorures de benzine monochlorée, probablement de l'octochlorure.

Benzine quintichlorée α.

Elle est en fines aiguilles incolores, non déterminables ; son odeur, peu marquée, est analogue aux composés précédents, mais ses vapeurs sont très odorantes.

Elle fond à 74° et se solidifie à une température à peine inférieure ; elle bout à 272°, sans altération notable.

Sa densité à + 10° est égale à 1,8422 ; à 1,625 au point de fusion, et à 1,369 au point d'ébullition.

Insoluble dans l'eau et dans l'alcool froid, elle ne se dissout en quantité notable que dans l'alcool bouillant ; l'éther, la benzine, le sulfure de carbone, le pétrole la dissolvent aisément.

Ses vapeurs brûlent avec une flamme fuligineuse bordée de vert.

Le chlore et le brome n'agissent que très lentement sur elle; l'acide nitrique ordinaire ne l'altère nullement.

Toutefois, on peut la transformer en une *benzine quintichlorée nitrée* $C^{12}(AzO^4)Cl^5$.

Ce composé, remarquable à la fois et par ses beaux cristaux et par sa composition, qui en fait un *nitrochlorure de carbone*, s'obtient en attaquant à chaud la benzine par l'acide nitrique fumant. Dans ces conditions, la dissolution s'effectue rapidement, et il se dépose par refroidissement de belles lames hexagonales ou triangulaires, que l'on purifie comme les cristaux de benzine quadrichlorée nitrée.

La benzine quintichlorée nitrée est dissoute par l'alcool bouillant, qui l'abandonne sous forme de fines aiguilles; avec un mélange d'alcool et de benzine, on obtient des cristaux groupés sous forme de feuilles de fougère; le sulfure de carbone donne des tables volumineuses qui dérivent d'un prisme rhomboïdal oblique (Jungfleisch).

Elle fond à 146°, bout presque sans altération vers 328°; sa densité à 25° est égale à 1,718.

Elle est insoluble dans l'eau, à peine soluble dans l'alcool froid; son meilleur dissolvant est l'alcool bouillant, additionné de benzine.

L'acide nitrique, même à l'ébullition, reste sans action sur elle.

Le mélange d'étain et d'acide chlorhydrique, additionné d'alcool, la transforme en aniline quintichlorée, $C^{12}H^2Cl^5Az$, corps bien cristallisé.

Benzine quintichlorée β.

La benzine quintichlorée β, découverte par M. Jungfleisch, s'obtient en attaquant les chlorures de benzine chlorée par la potasse alcoolique; on recueille ce qui passe vers 270°. C'est une masse solide, formée par le mélange des deux benzines chlorées α et β.

Pour opérer la séparation, on verse le mélange fondu dans l'alcool bouillant, qui dissout la variété α et laisse sous forme pulvérulente la variété β, beaucoup moins soluble; on obtient celle-ci, à l'état de pureté, par des cristallisations répétées dans un mélange bouillant d'alcool et de benzine.

Elle se présente sous forme de cristaux très fins, soyeux, à peine solubles dans l'alcool et dans l'éther froids, assez solubles dans la benzine et le chloroforme.

Elle fond d'abord à 175°; après fusion et solidification, elle éprouve une modification particulière, car elle ne fond plus qu'à 198°.

Elle paraît identique avec celle que Otto a obtenue en attaquant par le chlore le sulfobenzide.

Le perchlorure d'antimoine la transforme en benzine hexachlorée, identique avec celle que l'on obtient dans les mêmes circonstances avec la benzine quintichlorée α.

On peut admettre, pour expliquer cette isomérie, que l'une dérive de l'hexachlorure de benzine monochlorée chloré,

$$C^{12}(H^4Cl)Cl.Cl^6 + 3KHO^2 = C^{12}HCl.Cl^4 + 3KCl + CH^2O^2,$$

tandis que l'autre tire son origine de l'octochlorure de benzine monochlorée,

$$C^{12}H^5Cl,Cl^8.$$

Deux benzines quintichlorées isomériques n'étant pas compatibles avec les hypothèses qui ont été faites par les atomistes sur la structure de la benzine, l'existence de la benzine quintichlorée a été contestée par plusieurs chimistes, notamment par Ladenburg.

6°

BENZINE PERCHLORÉE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{12}Cl^6$
Atom. . . . . C^6Cl^6.

Syn. : *Chlorure de Julin. — Perchlorobenzol.*

La benzine perchlorée a été découverte fortuitement au commencement du siècle par Julin d'Abo, dans une distillation d'acide nitrique, d'où le nom de *chlorure de Julin* qui lui a été donné pendant longtemps.

Faraday et Philipps, qui ont analysé ce corps, ont vainement cherché à le reproduire.

V. Regnault l'a préparé en faisant passer plusieurs fois de suite l'éthylène perchloré à travers un tube chauffé au rouge; mais ce procédé est d'une application difficile, car si l'on ne chauffe pas suffisamment, l'action est presque nulle, et si l'on chauffe trop, on n'obtient guère que du charbon, qui se dépose contre les parois du tube. D'après une analyse, Regnault a donné la formule (C^2Cl) ou mieux C^4Cl^2; mais les propriétés de ce corps s'accordent avec une formule plus compliquée. Le chlorure de Julin a encore été obtenu par la décomposition pyrogénée du chloroforme et au moyen du perchlorure de carbone.

H. Basset a émis l'opinion que ce corps n'était autre chose que la benzine perchlorée d'Hugo Müller, et cette identité a été démontrée par MM. Berthelot et Jungfleisch. La préparation de ce corps est donc maintenant facile.

Il suffit en effet, pour l'obtenir, de traiter par le perchlorure d'antimoine les résidus qui proviennent de la chloruration de la benzine sous l'influence du chlorure d'iode : toutes les benzines chlorées sont perchlorurées dans ces conditions. D'ailleurs, on peut soumettre directement aussi la benzine elle-même à l'action du même réactif (H. Müller).

On lessive la masse avec de l'acide chlorhydrique pour enlever les composés métalliques; on la lave à l'eau et on la sèche.

Pour la priver des composés chlorés inférieurs qu'elle peut encore contenir, on la liquéfie et on la verse en cet état, sous forme d'un mince filet, dans de l'alcool bouillant que l'on a soin d'agiter : elle se précipite sous forme pulvérulente, tandis que les benzines chlorées restent en dissolution. Il ne reste plus qu'à la faire cristalliser dans un mélange d'alcool et de benzine, ou mieux dans le sulfure de carbone, dernier véhicule qui permet de l'obtenir en cristaux déterminables, appartenant au prisme droit rhomboïdal.

La benzine perchlorée se sublime facilement sous forme d'aiguilles minces, groupées en feuille de fougère.

Elle a une odeur très faible à froid, mais qui devient forte et désagréable à chaud; elle fond à 220° (H. Müller), à 226° (Jungfleisch).

Lorsque les parois de la cornue ne sont pas surchauffées, elle distille sans altération à 322-326° (H. Muller), à 330-332 (Berthelot).

Les densités, au point de fusion et au point d'ébullition, sont respectivement égales à 1,585 et 1,423.

Elle est absolument insoluble dans l'eau, extrêmement peu soluble dans l'alcool, même à chaud ; l'éther, la benzine, le sulfure de carbone, le chloroforme, les huiles de pétrole, etc., la dissolvent notablement, surtout sous l'influence de la chaleur. C'est ainsi que 20 centimètres cubes de sulfure de carbone en dissolvent 0,4 environ, à la température ordinaire.

Sa stabilité est très grande, car elle résiste à l'action de presque tous les réactifs : les acides au maximum de concentration, la potasse, même en solution alcoolique, restent sans action; au soleil, le brome et le chlore ne donnent naissance à aucun produit d'addition.

Ses vapeurs, dans un tube chauffé au rouge, échappent en partie à la décomposition; il en est de même en présence de l'hydrogène libre. Toutefois, dans ce dernier cas, il se forme un carbure qui fond au voisinage de 80°, et qui paraît distinct de tous les carbures solides connus jusqu'à ce jour.

L'hydrogène naissant est plus efficace : chauffée à 280° avec de l'acide iodhydrique, la benzine perchlorée peut être changée, suivant les proportions du réactif, soit en benzine,

$$C^{12}Cl^{6} + 6H^{2} = 6HCl + C^{12}H^{6};$$

soit en hydrure d'hexylène :

$$C^{12}Cl^{6} + 10H^{2} = 6HCl + C^{12}H^{14}.$$

Toutes ces réactions établissent bien la nature du chlorure de Julin et le différencient nettement de la naphtaline perchlorée ou du composé $C^{20}Cl^{10}$, auquel on pourrait être tenté de le rapporter. En effet, la naphtaline perchlorée, sous l'influence de l'hydrogène naissant, donne des hydrures d'éthylène et d'octylène, sans trace de benzine et d'hydrure d'hexylène, derniers carbures que l'on reproduit directement dans les mêmes circonstances avec le chlorure, comme avec la benzine perchlorée (Berthelot).

II.

DÉRIVÉS BROMÉS.

HEXABROMURE DE BENZINE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{12}H^{6}Br^{6}$
Formules { Atom. . . . . $C^{6}H^{6}Br^{6}$.

Ce corps a été découvert par Mitscherlich.

On l'obtient en exposant au soleil de la benzine et du brome dans un grand flacon. On le purifie par cristallisation dans l'éther bouillant; ce véhicule l'abandonne sous la forme de cristaux microscopiques, qui appartiennent au prisme rhomboïdal oblique.

L'hexabromure de benzine est incolore, insipide, très peu soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il ne peut être distillé sans décomposition.

Une dissolution alcoolique de potasse le transforme en benzine tribromée :

$$C^{12}H^6Cl^6 + 3KHO^2 = 3KCl + H^2O^2 + C^{12}H^3Cl^3.$$

PRODUITS DE SUBSTITUTION BROMÉS.

En faisant réagir le brome sur la benzine, à la température ordinaire, ou encore des vapeurs de brome dans un grand ballon contenant une petite quantité de benzine en ébullition (Couper), il se forme de la benzine monobromée, accompagnée de traces de benzine bibromée ; en présence de l'iode, la substitution est beaucoup plus rapide.

Ces produits de substitution s'obtiennent également au moyen des bromophénols et des benzines bromamidées.

Par l'un ou l'autre de ces procédés, on obtient une série de dérivés bromés, entièrement comparable à celle des dérivés chlorés correspondants, savoir :

1° *La benzine monobromée*. . . . . $C^{12}H^5Br$
2° *Les benzines dibromées* . . . . $C^{12}H^4Br^2$
3° — *tribromées* . . . . $C^{12}H^3Br^3$
4° — *tétrabromées* . . . . $C^{12}H^2Br^4$
5° *La benzine pentabromée*. . . . . $C^{12}H\,Br^5$
6° — *perbromée* . . . . $C^{12}Br^6$.

1°

BENZINE MONOBROMÉE.

Formules { Équiv. . . . . . . $C^{12}H^5Br$
Atom . . . . C^6H^5Br.

Syn. : *Bromure de phényle. — Monobromobenzol.*

Elle prend naissance lorsque l'on expose, à la lumière diffuse, la benzine à l'action du brome, ou encore par l'action du perbromure de phosphore sur le phénol (Riche). D'après Fittig, le procédé de préparation le plus avantageux est le suivant :

On ajoute à un équivalent de benzine deux équivalents de brome et on abandonne le mélange à lui-même pendant une semaine environ, à la température ordinaire ; on lave successivement le produit à l'eau et à la potasse caustique, puis on le soumet à la distillation. Indépendamment de la benzine non attaquée, il se forme toujours, dans ce cas, une petite quantité de benzine bibromée solide. On obtient ainsi de la monobromobenzine dont le poids s'élève environ aux 3/4 de celui de la benzine employée.

Elle se forme également lorsque l'on traite le dibromodiazobenzol par le carbonate de soude (Griess).

La monobromobenzine est un liquide incolore, à odeur benzinique ; elle bout à 152-154° (Fittig), 152° (Couper), 156°,5 (Mayer) ; elle ne se solidifie pas à — 20°. Sa densité à zéro est égale à 1,519, et sa densité de vapeur à 5,63 (Calcul : 5,43).

Elle est très stable, car on peut la faire bouillir pendant des heures entières avec une solution de potasse caustique sans qu'elle éprouve la moindre altération. Elle n'est attaquée ni par le cyanure de potassium, ni par l'acétate d'argent (Couper), ni par l'acétate de potassium en solution alcoolique.

Le potassium réagit énergiquement et la transforme en *diphényle* (Fittig):

$$2C^{12}H^{5}Br + K^{2} - 2KBr = \left\{ \begin{array}{l} C^{12}H^{5} \\ C^{12}H^{5} \end{array} \right. = C^{12}H^{4}(C^{12}H^{6}).$$

Pour effectuer cette transformation, on la dissout dans l'éther anhydre et on ajoute peu à peu du sodium. La réaction commence immédiatement et le liquide entre en ébullition; lorsqu'elle est terminée, on épuise avec de l'éther et on distille les liqueurs éthérées; il reste un liquide oléagineux qui se prend par le refroidissement en masse cristalline; on exprime celle-ci dans du papier buvard et on la fait cristalliser dans l'alcool.

L'acide azotique fumant transforme la benzine monobromée en bromobenzine mononitrée (Couper) et en bromobenzine binitrée (Kékulé).

L'acide sulfurique fumant la dissout, et, lorsqu'il n'est pas en trop grand excès, la solution absorbe lentement l'humidité de l'air : il se dépose une substance cristallisée qui est l'*acide sulfobromobenzinique* ou *phénylsulfureux monobromé* (Couper), acide monobasique ayant pour formule

$$C^{12}H^{4}Br,S^{2}O^{6},H.$$

D'après Herzig, lorsque l'on chauffe pendant huit heures, au réfrigérant ascendant, 1 p. de monobromobenzine et 10 p. d'acide sulfurique, puis que l'on épuise le mélange étendu d'eau par de l'éther, celui-ci dissout un nouveau composé, l'acide dibromophénylsulfonique,

$$C^{12}H^{3}Br^{2},S^{2}O^{6},H,$$

identique avec l'acide découvert par Lenz.

Ce n'est pas tout : le liquide, ainsi épuisé par l'éther, étant alors saturé par l'oxyde de plomb, fournit à l'évaporation deux sels plombiques que l'on peut séparer par cristallisation. Ce sont les sels de deux acides isomériques, les acides monobromodiphénylsulfoniques,

$$C^{12}H^{3}Br(S^{2}O^{6})^{2},H^{2}.$$

Lorsque l'on fait digérer au bain-marie 1 p. de benzine bromée avec 2 p. de chloral anhydre et 4 ou 5 p. d'acide sulfurique concentré, en ayant soin d'agiter de temps en temps, il se sépare bientôt une masse visqueuse, qui augmente par l'effusion de l'eau, et que l'on fait cristalliser dans l'alcool. Ce corps, qui fond à 139-141°, est du *dibromophényle-dichloréthane :*

$$C^{4}HCl^{3}O^{2} + 2C^{12}H^{5}Br = H^{2}O^{2} + C^{4}HCl^{3}(C^{12}H^{4}Br^{2})^{2}.$$

Avec la potasse alcoolique, ce dérivé chlorobromé perd une molécule d'acide chlorhydrique et se transforme en dibromophényle-dichloréthylène, $C^{4}Cl^{2}(C^{12}H^{4}Br^{2})^{2}$, corps qui cristallise dans le sulfure de carbone en grands cristaux fusibles à 119-120° (Zeidler).

Dérivés nitrés. — A la benzine monobromée correspondent trois dérivés nitrés isomériques, savoir :

1° Un dérivé *ortho*. . . . Aiguilles fusibles à 41°,5, distillant à 261° ;
2° — *méta*. . . . Prismes courts, fusibles à 560°, distillant à 256°5;
3° — *para*. . . . Longs prismes fusibles à 126-127°, distillant à 255-256°.

La parabromobenzine, par exemple, $C^{12}H^4(AzO^4)$ Br, s'obtient par le procédé de Zincke et Walter, c'est-à-dire en nitrant la bromobenzine (Fittig et Mayer). Réduite par le mélange d'étain et d'acide chlorhydrique, elle donne une bromaniline fusible à 63° ; en même temps, il se forme un dérivé chloré qui est une chlorobromaniline, $C^{12}H^5BrClAz$, fait très remarquable, puisque cette base chlorobromée prend naissance dans une action réductrice (Fittig).

Griess a obtenu la parabromobenzine en chauffant le bromoplatinate de diazonitrobenzine-α, tandis que le dérivé-β fournit la métabromobenzine, fusible à 56°.

La *monobromobenzine dinitrée*, $C^{12}H^3(AzO^4)^2Br$, s'obtient facilement en chauffant la benzine monobromée avec un mélange d'acide azotique fumant et d'acide sulfurique. L'eau précipite de ce mélange un liquide jaune qui ne tarde pas à se prendre en une masse cristalline que l'on fait cristalliser dans l'alcool.

Ce dérivé dinitré se présente sous forme de grands prismes transparents, jaunes, fusibles à 72° (Kékulé).

2°

BENZINES BIBROMÉES.

Formules { Équiv. . . . . . . $C^{12}H^4Br^2$
{ Atom. . . . . . . $C^6H^4Br^2$.

Syn. : *Bibromobenzines. — Dibromobenzols.*

On a décrit trois benzines bibromées répondant aux trois modifications possibles, *ortho*, *méta* et *para* ; les deux premières sont liquides, la troisième est solide et cristallisable.

1° *Benzine bibromée-ortho* (1 : 2).

Elle a été signalée pour la première fois par Riese (1869) dans la préparation de la benzine bibromée ordinaire (*para*).

Elle s'obtient en petite quantité, en même temps que la variété *para*, par l'action directe du brome sur la benzine; mais on l'obtient plus facilement au moyen de l'*orthobromaniline*.

C'est un liquide qui se solidifie au-dessous de zéro, fondant à — 1° (Riese) ; il bout à 223°,8 et sa densité à zéro est égale à 2.

Meyer a observé qu'en refroidissant la dibromobenzine liquide de Riese et en la filtrant à l'aide d'une trompe sur un entonnoir entouré d'un mélange réfrigérant, puis soumettant la partie filtrée à 7 ou 8 traitements analogues, on finit par isoler une petite quantité de dibromobenzine solide; bref, on obtient un produit *qui ne se solidifie plus* dans un mélange de glace et de chlorure de calcium; la dibromo-

benzine de Riese, qui fond vers zéro, suivant ce chimiste, ne devait donc cette propriété qu'à la paradibromobenzine qu'elle contenait encore.

D'ailleurs, les deux dibromobenzines liquides ont des propriétés physiques et chimiques tellement rapprochées, que l'on peut mettre en doute leur isomérie. C'est ainsi qu'elles se transforment en *dibromanilines*, fusibles à 78-79°, et paraissant identiques avec la dibromaniline ordinaire (Wurster).

2° *Benzine bibromée-méta* (1 : 3).

Elle s'obtient à l'aide de la métabromaniline et au moyen des β et γ- dibromanilines (Meyer et Stueber).

En ajoutant la dibromaniline à de l'alcool presque saturé d'acide nitreux, la réaction commence à froid et s'achève à chaud, avec dégagement d'azote et d'aldéhyde; la liqueur se colore fortement et laisse précipiter par l'eau un liquide huileux que l'on purifie par distillation.

Ainsi préparée, cette dibromobenzine constitue un liquide qui bout à 219° et ne se solidifie pas à —28°; à 18°,5, sa densité est égale à 1,955.

3° *Benzine bibromée ordinaire* (*para* — 1 : 4).

Elle prend directement naissance par l'action du brome sur la benzine; on l'obtient également au moyen de la parabromaniline.

Pour la préparer facilement, on abandonne la benzine monobromée pendant quelque temps au contact d'un excès de brome: il se dégage continuellement de l'acide bromhydrique et il se dépose bientôt des cristaux volumineux (Couper):

$$C^{12}H^5Br + Br^2 = HBr + C^{12}H^4Br^2.$$

Enfin, elle se forme encore :

1° Lorsque l'on distille le phénol monobromé avec le perbromure de phosphore, mais il y a en même temps formation de benzine tétrabromée (Mayer);

2° Lorsque l'on chauffe le bromoplatinate ou le perbromure d'azobromophénylammonium avec du carbonate de soude (Griess).

La dibromobenzine solide cristallise, de sa solution éthérée, en magnifiques prismes monocliniques qui fondent à 89° et distillent à 218°,6.

Dérivés nitrés. — $C^{12}H^3(AzO^4)Br^2$.

On connaît plusieurs dérivés mononitrés des benzines bibromées. On les a désignés par α, β, γ, δ, ε.

1° α- (1 : 2 : 4)[1].

Au contact de l'acide nitrique fumant, la métadibromobenzine n'est pas attaquée; mais, à chaud, la dissolution s'opère et il se dépose un corps cristallisé en aiguilles que l'on purifie dans l'alcool bouillant.

Ce composé nitré (α- nitrodibromobenzol) est constitué par de fines aiguilles enchevêtrées, d'un jaune clair, fondant à 61°,6, et appartenant au système triclinique.

2° β- (1 : 2 : 5).

L'acide nitrique fumant attaque la dibromobenzine solide pour former un dérivé mononitré que les agents réducteurs transforment en bibromoniline (Riche et Bérard).

1. La position du groupe (AzO^3) étant désignée par 1.

Ce dérivé nitré (β- nitrodibromobenzol) forme de gros cristaux tabulaires, d'un jaune verdâtre, fusibles à 85°,5. Il perd la moitié de son brome, vers 200°, sous l'influence d'une solution alcoolique concentrée d'ammoniaque, pour engendrer une *bromonitramidobenzine*,

$$C^{12}H^{3}(AzH^{2})(AzO^{4})Br,$$

corps sublimable qui fond à 104°,5 et que l'on peut distiller dans un courant de vapeur (Meyer et Wurster). Ce nouveau dérivé, traité par l'étain et l'acide chlorhydrique, se transforme en une base cristallisée dont le chlorhydrate, sous l'influence de l'amalgame de sodium, se change en phénylène-diamine, fusible à 99° :

$$C^{12}H^{4}\left\{\begin{array}{l}AzH^{2}\\AzH^{2}.\end{array}\right.$$

3° γ- (1 : 3 : 5).

On l'obtient en traitant la dibromopara ou la dibromorthonitraniline par le nitrite d'éthyle. Grands feuillets minces, à peine colorés, fusibles à 104°,5.

4° δ- (1 : 3 : 4).

Attaquée par l'acide nitrique fumant, la dibromobenzine de Riese fournit l'orthonitrodibromobenzine; ce corps cristallise en longs prismes transparents, fusibles à 58° et appartenant au type clinorhombique (Meyer).

5° ε (1 : 2 : 6).

S'obtient en même temps que la modification α au moyen du métadibromobenzol; on l'en sépare en s'appuyant sur sa plus grande solubilité dans l'alcool. Elle est constituée par des cristaux prismatiques, fusibles à 82°,6.

3°

BENZINES TRIBROMÉES.

$$\text{Formules}\left\{\begin{array}{ll}\text{Équiv.} \ldots\ldots & C^{12}H^{3}Br^{3}\\ \text{Atom.} \ldots\ldots & C^{6}H^{3}Br^{3}.\end{array}\right.$$

Benzine tribromée α.

Syn. : *Tribromobenzine -α — Tribromobenzol -α* (1 : 2 : 4).

Elle a été découverte par Mitscherlich, puis successivement étudiée par Laurent, Riche et Bérard, Kékulé, Meyer.

On l'obtient :

1° Lorsque l'on traite l'hexabromure de benzine par une dissolution bouillante de potasse alcoolique (Mitscherlich) ;

2° Quand on fait réagir le brome sur la benzine bibromée ordinaire ou sur le métadibromobenzol ;

3° Au moyen des α, β, γ- dibromanilines ;

4° Quand on fait réagir le perbromure de phosphore sur l'acide dibromophénylique (Meyer).

Elle cristallise en aiguilles incolores, brillantes, Elle fond à 44° et distille à 175-176°.

Elle est soluble dans l'alcool et dans l'éther.

L'acide azotique concentré la change en *tribromobenzine mononitree*,

$$C^{12}H^{2}(AzO^{4})Br^{3},$$

corps sous forme de belles aiguilles jaunes, fusibles à 97°.

Un mélange d'acide nitrique fumant et d'acide sulfurique donne une *trinitrobenzine dinitrée*,

$$C^{12}H(AzO^{4})^{2}Br^{3},$$

corps constitué par des cristaux jaunes, brillants, fusibles à 125°.

Elle possède deux isomères, savoir :

1° Le *tribromobenzol*-β (1 : 3 : 5), que l'on prépare au moyen de l'α-tribromaniline. — Grands prismes transparents, fusibles à 119°,6 et distillables à 278°.

2° Le *tribromobenzol*-γ, qui a été obtenu au moyen de la β-tribromaniline. — Grands cristaux tabulaires, rhombiques, incolores, facilement sublimables et fusibles à 87°,4.

4°

BENZINES TÉTRABROMÉES.

Formules { Équiv. . . . . . . $C^{12}H^{2}Br^{4}$
{ Atom. . . . . . . $C^{6}H^{2}Br^{4}$.

La théorie indique qu'il peut exister plusieurs modifications répondant à la formule $C^{12}H^{2}Br^{4}$. Jusqu'ici, on a obtenu des corps qui entrent en fusion à des températures variables, mais dont l'isomérie n'est pas certaine, en raison de la difficulté d'isoler des produits d'une pureté parfaite.

En attaquant la dibromobenzine ordinaire par le brome, vers 150°, Riche et Bérard ont obtenu la benzine tétrabromée en beaux cristaux soyeux, légers, blancs, se solidifiant vers 160°, volatils sans décomposition.

Par l'action du brome sur la nitrobenzine, vers 250°, Kékulé a préparé un produit fusible à 127°.

Meyer, ayant étudié à nouveau ces deux réactions, a vu qu'il se formait un seul et même corps qui, après plusieurs cristallisations dans l'alcool, fondait à 175-176°. C'est le *tétrabromobenzol*-β, qui se forme aussi directement par l'action du brome sur la benzine (β-1 : 2 : 4 : 5).

Au moyen du tribromophénol, de l'α-tribromaniline, ou de la tétrabromaniline, on obtient une autre benzine tétrabromée en cristaux incolores, fusibles à 97-99°. C'est le *tétrabromobenzol*-α (α-1 : 2 : 3 : 5).

Enfin, tout récemment, Halberstadt a fait réagir le brome sur l'acide paranitrobenzoïque : à la température de 275°, il se forme de *l'acide paramétadibromobenzoïque;* et le résidu de la réaction, insoluble dans le carbonate sodique, abandonne à l'éther une tétrabromobenzine qui cristallise dans l'alcool bouillant en longues aiguilles fusibles vers 160°, tandis que les eaux mères alcooliques retiennent de la dibromobenzine fusible à 89°. Reste à déterminer si elle est isomérique ou identique avec celle qui fond à 175°; dans le cas d'une isomérie, on connaîtrait les trois modifications possibles des tétrabromobenzols.

La benzine tétrachlorée-β est changée par l'acide nitrique fumant en ***nitrotétrabromobenzol***,

$$C^{12}H(AzO^4)Br^4,$$

qui cristallise en paillettes fusibles à 95°.

Fondu, puis refroidi brusquement, ce corps passe à une modifications instable, qui n'entre plus en fusion qu'à une température beaucoup plus basse.

5°

BENZINE PENTABROMÉE.

Formules { Équiv. . . . . . . $C^{12}HBr^5$
{ Atom. . . . . . . C^6HBr^5.

Syn. : *Pentabromobenzol.*

D'après Kékulé, elle se forme en petite quantité, en même temps que la tétrabromobenzine, lorsque l'on chauffe avec du brome la nitrobenzine ou la dinitrobenzine, à une température voisine de 250°.

Elle cristallise en belles aiguilles soyeuses, volatiles sans décomposition; elle ne fond pas encore à 240°.

Elle est à peine soluble dans l'alcool froid, peu soluble dans l'alcool bouillant; elle se dissout bien dans la benzine, surtout à chaud[1].

6°

BENZINE PERBROMÉE.

Formules { Équiv. . . . . . . $C^{12}Br^6$
{ Atom. . . . . . . C^6Br^6.

Syn. : *Perbromobenzol.*

Elle se forme aux dépens des corps les plus divers, la benzine, le toluène, le phénol, etc., lorsque l'on chauffe ces composés aromatiques vers 300-400° avec du brome contenant de l'iode.

Elle prend naissance, en petite quantité, dans la distillation du tétrabromure de carbone, et, en plus grandes proportions, lorsque l'on chauffe ce corps à haute température, en tubes scellés.

Gustavson l'obtient simplement en ajoutant de la benzine dans du brome sec, tenant en dissolution un peu de bromure d'aluminium; il est nécessaire d'opérer à basse température, au voisinage de zéro, car l'attaque est extrêmement violente :

$$C^{12}H^6 + 6Br^2 = 6HBr + C^{12}Br^6.$$

C'est un corps très stable, qui cristallise en aiguilles, sublimables sans décomposition, et ne fondant qu'à une température supérieure à 240°.

1. Kékulé, *Soc. chim.*, t. VI, p. 42.

III.

DÉRIVÉS IODÉS.

La benzine possède la propriété de dissoudre l'acide en donnant une dissolution d'un rouge vif qui se décolore peu à peu à l'air, par suite de la volatilisation du métalloïde; pris à l'état de liberté, ces deux corps ne contractent aucune combinaison. Mais des produits de substitution prennent naissance dans des conditions variées :

1° En chauffant au-dessus de 200° un mélange d'iode, de benzine et d'acide iodique;

2° Par l'action de l'iode et du phosphore sur le phénol;

3° En attaquant le benzoate d'argent par le chlorure d'iode;

4° Au moyen de l'aniline ou des iodoamidobenzols, comme pour les dérivés chlorés.

1°

BENZINE MONOIODÉE.

Formules { Équiv. . . . . . . $C^{12}H^{5}I$
{ Atom. . . . . . . $C^{6}H^{5}I$.

Syn. : *Iodure de phényle. — Iodobenzol.*

Elle a été obtenue pour la première fois par Scrugham, au moyen du phénol et de l'iodure de phosphore. Schützenberger l'a retrouvée parmi les produits de décomposition du benzoate d'iode, et dans l'action du chlorure d'iode sur le benzoate de sodium.

Elle se produit encore lorsque l'on chauffe pendant longtemps la benzine avec de l'acide iodique hydraté, ou avec un mélange d'iodate de potassium et d'acide sulfurique (Pelster); ou enfin, lorsque l'on traite par l'acide iodhydrique le sulfate de diazobenzol (Griess).

Le procédé suivant, qui a été indiqué par Kékulé, paraît être le plus avantageux.

On chauffe en tubes scellés, entre 200 et 240°, un mélange de benzine, d'iode et d'acide iodique, chaque tube contenant 20 grammes de benzine, 15 grammes d'iode et 10 grammes d'acide iodique.

Comme il se forme de l'acide carbonique, il est bon d'ouvrir les tubes de temps en temps, afin de donner issue à ce produit secondaire, qui peut déterminer des explosions.

On lave le produit de la réaction à l'eau et à la potasse, puis on le soumet à la distillation. Ce qui passe de 180° à 190° est de la benzine monoiodée sensiblement pure. Le résidu renferme des produits de substitution plus avancés, notamment de la benzine biiodée.

Green a conseillé d'opérer ainsi qu'il suit : on verse goutte à goutte du chlorure d'iode dans de la benzine contenant un peu de chlorure d'aluminium, de manière à éviter la précipitation d'une quantité notable d'iode; on lave le produit de la

réaction avec de la potasse et on isole l'iodure de phényle par distillation fractionnée.

Dans cette réaction, il se forme aussi des produits plus avancés de substitution; si l'on a en vue d'obtenir seulement le premier terme de substitution, il faut opérer en présence d'un grand excès de benzine.

La benzine monoiodée est un liquide incolore, qui bout à 188° (Kékulé), à 185° (Schutzenberger); sa densité à 15° est égale à 1,833 (K.), à 1,69 (S.). Elle ne se solidifie pas à 18°.

Traitée par l'amalgame de sodium, en présence de l'eau ou de l'alcool, elle régénère la benzine; il en est de même lorsqu'on la chauffe vers 250° avec de l'acide iodhydrique.

Elle est très stable, car elle n'est attaquée ni par la potasse alcoolique, ni par la potasse solide à 250°; la potasse en fusion ne la change pas en phénol. On peut la chauffer jusqu'à 250°, avec une solution alcoolique d'ammoniaque, sans qu'il se produise une trace d'aniline.

On connaît trois dérivés mononitrés, ayant pour formule $C^{12}H^4(AzO^4)I$, savoir :

1° *L'orthonitroiodobenzol.* — Longues aiguilles aplaties qui fondent à 49°,4;

2° *Le métanitroiodobenzol.* — Paillettes à éclat argentin, fusibles à 35-36° et distillables à 280°;

3° *Le paranitroiodobenzol.* — Aiguilles incolores, fusibles à 171°,5.

On a également décrit deux dérivés dinitrés, $C^{12}H^3(AzO^4)^2I$:

1° *Le dinitroiodobenzol-α* (1 : 2 : 4)[1], qui s'obtient au moyen du para ou de l'orthoiodobenzol que l'on attaque par le mélange nitro-sulfurique. — Gros cristaux prismatiques, fusibles à 88°,5.

2° *Le dinitroiodobenzol-β* (1 : 2 : 6). Il se forme en même temps que le précédent, au moyen de l'orthoiodonitrobenzol. — Tables rhombiques, orangées, transparentes fusibles à 113°,7.

2°

BENZINE DIIODÉE.

Formules { Équiv. . . . . . $C^{12}H^4I^2$
{ Atom . . . . . . $C^6H^4I^2$.

La modification *para* se produit dans la décomposition par la chaleur du benzoate d'iode (Schützenberger), mais on l'obtient plus facilement en chauffant la monoiodobenzine brute avec de nouvelles quantités d'iode et d'acide iodique (Kékulé).

Elle se présente sous la forme de paillettes blanches, nacrées, fusibles à 127° (K.); à 112° (S.). Elle bout à 277° (K.); à 250° (S.).

On lui connaît une modification isomérique, le *métadiiodobenzol*, qui présente l'aspect de la naphthaline. Grands feuillets, moins brillants, qui fondent à 40°,4 et qui distillent à 284°,7.

1. La position de l'iode étant désignée par 1.

3°

BENZINE TRIIODÉE.

Formules { Équiv. . . . . . . $C^{12}H^3I^3$
Atom. . . . . . . $C^6H^3I^3$.

Elle s'obtient, comme les précédentes, par la méthode de Kékulé.

Elle est sous la forme de petites aiguilles fusibles à 96° et susceptibles de se sublimer sans altération.

Indépendamment des dérivés chlorés, bromés et iodés qui viennent d'être décrits, on connaît quelques corps qui renferment à la fois du chlore et du brome ou de l'iode, tels que les suivants :

1° La *benzine bromochlorée*, $C^{12}H^4ClBr$, qui prend naissance lorsqu'on chauffe le chloroplatinate de diazobromobenzol avec le carbonate de soude (Griess).

Elle est en aiguilles blanches dont l'odeur rappelle celle de la benzine. L'alcool froid en dissout peu, mais l'éther la dissout abondamment.

2° La *benzine bromoiodée*, $C^{12}H^4ClI$.

Griess l'a obtenue en faisant bouillir le perbromure d'azoiodobenzol avec de l'alcool.

Elle cristallise dans l'alcool et dans l'éther en cristaux tabulaires, incolores, volatils sans décomposition.

FLUOBENZINE.

Formule. . . . . { Équiv. . . . . $C^{12}H^5Fl$
Atom. . . . . C^6H^5Fl.

Syn. : *Fluorobenzol. — Fluorure de phényle.*

Si le nombre des corps dans lesquels le chlore, le brome et l'iode se trouvent substitués à l'hydrogène, est considérable, il n'en est pas de même des composés dans lesquels le fluor joue un rôle analogue à celui de ses congénères. C'est ce qui fait l'intérêt de la *fluobenzine*, découverte par Schmitt et von Gehren.

Lorsqu'on traite l'acide diazoamidobenzoïque par l'acide fluorhydrique, on obtient les acides fluobenzoïque, $C^{14}H^5FlO^4$, et hydrofluoamidobenzoïque, $C^{14}H^8FlAzO^4$, en même temps qu'il se dégage de l'azote :

$$C^{28}H^{11}Az^3O^8 + 2FlH = C^{14}H^5FlO^4 + C^{14}H^8FlO^4 + Az^2.$$

On reprend le produit de la réaction par de l'éther qui s'empare seulement de l'acide fluobenzoïque.

De même que l'acide benzoïque, distillé avec de la chaux, donne de la benzine,

$$C^{14}H^6O^4 - C^2O^4 = C^{12}H^6,$$

de même l'acide fluobenzoïque donne de la fluobenzine :

$$C^{14}H^5FlO^4 - C^2O^4 = C^{12}H^5Fl.$$

En effet, lorsqu'on soumet à la distillation le fluobenzoate de calcium, avec 4 à 5 fois son poids de chaux éteinte, ce sel se décompose d'après l'équation suivante :

$$C^{14}H^{4}CaFlO^{4} + CaHO^{2} = C^{2}Ca^{2}O^{6} + C^{12}H^{5}Fl.$$

Après purification par distillation fractionnée, le produit se solidifie en belles masses lamellaires qui fondent à 40° et qui passent à la distillation vers 180-183°. La densité de vapeur a été trouvée égale à 3,476.

La fluobenzine est insoluble dans l'eau, aisément soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Elle brûle avec une flamme fuligineuse.

DÉRIVÉS NITRÉS DE LA BENZINE.

1°

NITROBENZINE.

Formules { Équiv. . . . . . . $C^{12}H^{5}(AzO^{4})$
{ Atom. . . . . $C^{6}H^{5}AzO^{2}$.

Syn. : *Nitrobenzol.*

La nitrobenzine a été découverte par Mitscherlich, qui l'obtint en ajoutant peu à peu de la benzine dans de l'acide nitrique fumant. La dissolution a lieu avec élévation de température; par le refroidissement, il se forme à la surface du liquide une couche huileuse que l'on purifie par des lavages à l'eau et au carbonate de soude.

La nitrobenzine prend naissance dans plusieurs réactions, par exemple dans la distillation sèche des nitrobenzoates d'argent et de baryum (Mulder), lorsque l'on fait réagir l'acide azotique sur l'essence de térébenthine (Schiff), etc.

La préparation de la *benzine commerciale* appartient à la grande industrie. L'un des points les plus importants à considérer dans cette fabrication, c'est de se servir de benzine suffisamment pure, privée notamment de phénol, de naphtaline et d'huiles lourdes : le premier de ces corps se transformerait en acide picrique ; le second donnerait de la nitronaphtaline qui, par réduction, fournirait de la naphtylamine, corps facilement résinifiable; enfin les hydrocarbures lourds, autres que le toluène, comme le cumolène et le cymène, rendraient l'action de l'acide nitrique très difficile à régulariser.

Cette condition remplie, on verse la benzine dans des bonbonnes en grès ou dans des appareils en fonte munis d'agitateurs, puis on y fait arriver, sous forme de filet, un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique. Il se développe beaucoup de chaleur, et, comme il faut, autant que possible, s'opposer à cette élévation de température, on arrose constamment les vases avec de l'eau froide. Le mélange est d'ailleurs agité, afin de rendre la réaction parfaitement régulière.

Lorsque l'on verse, comme on le faisait autrefois, la benzine dans l'acide, il se produit toujours une quantité notable de dinitrobenzine.

Après décantation, la nitrobenzine est lavée à l'eau à plusieurs reprises, neutra-

lisée avec précaution par du carbonate de sodium ou de l'ammoniaque, puis chauffée à 110° pour décomposer le nitrate ou le nitrite d'ammoniaque (Depouilly). 100 parties de benzine donnent un rendement de 135 à 150 parties de nitrobenzine commerciale.

La nitrobenzine est un liquide légèrement jaunâtre, d'une saveur douce, d'une odeur qui rappelle celle des amandes amères.

Elle fond à 213° (Mitscherlich), à 219-220° sous la pression normale (Kopp); elle se solidifie à +3°; sa densité à zéro est égale à 1,2 (Kopp).

Elle est à peu près insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Les acides azotique et sulfurique dilués sont sans action sensible.

L'acide sulfurique concentré la dissout, et, à l'ébullition, il se dégage de l'acide sulfureux; l'acide nitrique fumant la transforme en dinitrobenzine.

Le chlore et le brome ne l'attaquent pas à la température ordinaire; en vase clos, vers 250°, le brome la transforme en benzine tétrabromée et pentabromée.

La potasse en solution aqueuse et l'ammoniaque ont peu d'action, même à l'ébullition; mais la potasse alcoolique la transforme en *axoxybenzide*, et en *azobenzide*, par la distillation du mélange; l'axoxybenzide, sous l'influence des agents réducteurs, se change successivement en *hydrazobenzol*, puis en son isomère, la *benzidine*, et finalement en *aniline*, de telle sorte que l'on a la série suivante :

Nitrobenzine	$C^{12}H^5(AzO^4)$
Azoxybenzide.	$(C^{12}H^5AzO)^2$
Azobenzide.	$(C^{12}H^5Az)^2$
Hydrazobenzol et benzidine.	$(C^{12}H^6Az)^2$
Aniline.	$C^{12}H^7Az$.

Ces corps s'obtiennent en faisant réagir sur la benzine nitrée l'hydrogène naissant, par exemple l'amalgame de sodium, en solution alcoolique acidifiée avec un peu d'acide acétique (Alexeyeff); avec cet agent, le produit principal de la réduction est l'azobenzide (Werigo).

D'ailleurs, la nitrobenzine se transforme en aniline (phénylamine) sous l'influence d'un grand nombre d'agents réducteurs :

1° Par l'action du sulfhydrate d'ammoniaque, opération qui se fait en saturant d'acide sulfhydrique une solution alcoolique de nitrobenzine, additionnée d'ammoniaque (Zinin);

2° Au moyen du zinc et de l'acide chlorhydrique (Hofmann).

3° Par l'intermédiaire de l'acide iodhydrique (J. Mills).

4° Au moyen des sels ferreux et par distillation en présence du fer et de l'acide acétique.

Ce dernier moyen, indiqué par Béchamp, est très pratique :

$$C^{12}H^5(AzO^4) + H^2O^2 + 2Fe^2 = 2Fe^2O^3 + C^{12}H^4(AzH^3).$$

Il faut éviter un excès de fer et d'acide, car alors l'attaque est des plus violentes et il se forme en outre de l'ammoniaque (Scheurer-Kestner); d'autre part, en présence d'une quantité insuffisante de réactifs, il se forme des produits de réduction moins avancés.

Lorsque l'on chauffe simplement la nitrobenzine avec de l'hydrate de potasse, il s'établit une vive réaction, avec un abondant dégagement de vapeurs combustibles et ammoniacales. Le produit de la réaction étant versé dans l'eau, il se forme un précipité visqueux, brun, dont on peut isoler par l'alcool de beaux cristaux rouges d'azobenzide. Parmi les corps qui prennent encore naissance dans ce cas, se trouvent l'axoxybenzide et l'aniline. En somme, l'opération marche dans le même sens qu'en présence de l'alcool, et une partie de la nitrobenzine elle-même est utilisée comme agent reducteur (Merz et Coray).

D'après Beilstein et Kurbatow, le perchlorure d'antimoine réagit vivement sur la nitrobenzine en solution éthérée. Il se produit de la métanitrochlorobenzine, $C^{12}H^4(AzO^4)Cl$ et de la dichloronitrobenzine, $C^{12}H^3(AzO^4)Cl^2$, identique avec celle que l'on obtient en attaquant par l'acide nitrique la paradichlorobenzine solide ; en outre, il se forme, en présence d'un excès de réactif, de la tétrachlorobenzine et du chlorure de Julin.

La nitrobenzine est importante, en ce sens qu'elle sert d'intermédiaire dans la transformation de la benzine en aniline ; c'est là sa principale application.

Elle est égalment employée en parfumerie, sous le nom d'*essence de mirbane*, pour remplacer économiquement l'essence d'amandes amères. Dans ce dernier cas, son odeur n'est agréable que si la benzine, qui sert de point de départ, est suffisamment pure (Colas). Il arrive parfois qu'on l'ajoute frauduleusement à l'essence d'amandes amères; pour reconnaître cette falsification, le mieux est d'agiter le liquide soupçonné avec une dissolution concentrée de bisulfite de soude pour fixer l'aldéhyde benzoïque, puis d'agiter le mélange avec de l'éther qui s'empare de la nitrobenzine; cette dernière est ensuite transformée en aniline par le fer et l'acide acétique (Bourgoin).

2°

DINITROBENZINE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{12}H^4(AzO^4)^2$
{ Atom . . . . $C^6H^4(AzO^2)^2$ (1:3)

Syn. : *Métadinitrobenzol.*

Elle a été découverte par Deville (1841) en dissolvant la benzine dans 5 à 6 fois son poids d'acide nitrique fumant et en faisant bouillir le soluté, jusqu'à ce qu'il soit réduit au cinquième de son volume primitif.

On l'obtient plus rapidement en ajoutant à la nitrobenzine un mélange à parties égales d'acide nitrique fumant et d'acide sulfurique concentré, tant que les liquides se mélangent; on fait bouillir quelques minutes, et, par refroidissement, il se forme une bouillie cristalline qu'on lave à l'eau et que l'on fait cristalliser dans l'alcool (Muspratt et Hofmann).

Elle se présente sous la forme de longs prismes rhombiques, fusibles à 89°8, solubles dans 17 parties d'alcool à la température de 24°, et en toute proportion à l'ébullition ; à chaud, l'alcool la dépose par le refroidissement en larges lames qui s'irradient autour de quelques centres; lentement évaporée à l'air, cette solution l'abandonne sous forme de longues aiguilles (Deville).

Dissoute dans l'alcool ammoniacal, puis traitée par un courant d'acide sulfhydrique, elle se transforme en *nitraniline*, $C^{12}H^6(AzO^4)Az$ (Muspratt et Hofmann).

A la distillation, sa solution alcoolique, saturée de sulfhydrate d'ammoniaque, entraîne une réduction complète, avec formation d'*azophénylamine*, *semibenzidam* de Zinin ou phénylène-diamine, $C^{12}H^8Az^2$.

Bouillie pendant plusieurs heures dans l'alcool absolu, avec du sulfite d'ammoniaque solide, jusqu'à ce que la liqueur ne se trouble plus par l'eau, on obtient après repos, filtration et concentration, une poudre cristalline de *dithiobenzolate d'ammoniaque*,

$$C^{12}H^6Az^2(S^2O^6AzH^4)^2$$

corps dont l'acide ne peut être isolé de ses sels. Pour que cette opération réussisse, il faut maintenir la liqueur alcaline avec du carbonate d'ammoniaque (Hilkenkamp) :

$$C^{12}H^4(AzO^4)^2 + 12SO^3AzH^4 = 4S^2O^8(AzH^4)^2 + 2AzH^3 + C^{12}H^{14}Az^4S^2O^{12}.$$

Traitée par le zinc et l'acide chlorhydrique, la dinitrobenzine fournit une substance nouvelle, la *nitrosophényline* (Perkin).

D'après Hipp, oxydée à chaud par le ferricyanure de potassium en solution rendue alcaline par la soude caustique, la dinitrobenzine donne naissance à des dérivés dinitrés du phénol que l'on peut séparer en passant par les sels de baryum, l'un de ces sels étant insoluble dans l'alcool, l'autre s'y dissolvant facilement.

Le sel soluble fournit, par l'acide chlorhydrique, l'α-dinitrophénol,

$$C^{12}H^4(AzO^4)^2O^2,$$

tandis que le sel insoluble dans l'alcool, mais soluble dans l'eau, donne dans les mêmes circonstances le β-dinitrophénol.

Dans la préparation de la dinitrobenzine au moyen de la nitrobenzine, il se forme simultanément de petites quantités des modifications *ortho* et *para*, que l'on peut séparer par cristallisation dans l'alcool ou dans l'acide azotique étendu (Zincke et Rinne).

1° L'*orthodinitrobenzine* (1 : 2) cristallise en grandes tables monocliniques, fusibles à 118°, solubles dans 26 parties d'alcool à la température de 24° et dans trois parties seulement d'alcool bouillant. L'étain et l'acide chlorhydrique la transforment en phénylène-diamine, identique avec celle qui a été décrite par Griess.

Lorsqu'on chauffe pendant 2 heures, à 100-110°, l'orthodinitrobenzine avec une solution alcoolique d'ammoniaque, le mélange se colore en jaune, il se forme du nitrite d'ammonium, et de l'orthonitraniline fondant à 71°5, identique avec celle que l'on obtient en faisant réagir l'ammoniaque sur la bromonitrobenzine :

$$C^{12}H^4(AzO^4)^2 + 2AzH^3 = C^{12}H^4(AzO^4)(AzH^2) + AzO^4AzH^4.$$

La réduction est extrêmement lente à la température ordinaire, car elle n'est complète qu'au bout de plusieurs mois (Laubenheimer).

2° La *paradinitrobenzine* (1 : 4) cristallise également en longs prismes monocliniques, minces, disposés en forme d'éventail. Elle est peu soluble dans l'alcool et ne fond qu'à 171-172°. Réduite par le sulfhydrate d'ammoniaque, elle donne de l'aniline nitrée α, fusible à 146° ; sous l'influence d'un mélange d'étain et d'acide

chlorhydrique, elle se trouve entièrement réduite et donne la phénylène-diamine, fusible à 140°.

3°

TRINITROBENZINE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{12}H^3(AzO^4)^3$
{ Atom. . . . . $C^6H^3(AzO^2)^3$.

Syn. : *Trinitrobenzol.*

Salkowsky et Rehs ayant annoncé qu'il se forme de petites quantités de benzine trinitrée dans l'action de l'éther nitreux sur la β-dinitraline, Hepp a préparé directement ce corps en chauffant la benzine dinitrée ordinaire (méta), entre 130° et 140°, avec un mélange d'acide pyrosulfurique et d'acide nitrique très concentré.

C'est un corps qui cristallise dans l'alcool en petites paillettes blanches ou en aiguilles disposées en forme de feuilles de fougère. Il fond à 121-122°. Il est peu soluble dans l'alcool froid, facilement soluble à chaud dans ce véhicule, ainsi que dans l'éther et la benzine; il est un peu soluble dans l'eau bouillante. On ne peut le distiller, même dans un courant de vapeur d'eau.

Ce dérivé trinitré jouit de la propriété de se combiner avec les carbures d'hydrogène, à la manière de la dinitrochlorobenzine et de la picramide, par exemple.

C'est ainsi que, lorsqu'on abandonne à l'évaporation spontanée son soluté benzinique, on voit se déposer de gros cristaux prismatiques, ayant pour formule

$$C^{12}H^3(AzO^4)^3 + C^{12}H^6.$$

Avec la naphtaline, on obtient un corps analogue,

$$C^{12}H^3(AzO^4)^3 + C^{20}H^8.$$

On prépare cette dernière combinaison en dissolvant les deux corps dans l'alcool bouillant, en proportions équivalentes; par le refroidissement, il se dépose de longues aiguilles blanches fusibles à 152°, alors que la naphtaline et la benzine trinitrée ont respectivement pour point de fusion 79° et 121°.

L'anthracène, le phénanthrène paraissent susceptibles de former des combinaisons analogues.

Des produits d'addition semblables peuvent aussi être obtenus avec les dinitrobenzines (Hepp).

Enfin, la trinitrobenzine se combine avec les bases aromatiques. Avec l'aniline, par exemple, par l'intermédiaire de l'alcool bouillant, on obtient de belles aiguilles rouges, fusibles à 123-124°, à peine solubles dans l'alcool froid, ayant pour formule

$$C^{12}H^3(AzO^4)^3 + C^{12}H^7Az,$$

corps très peu stable qui s'altère sous l'influence prolongée de lavages à l'alcool; il suffit même d'abandonner les cristaux à l'air pour qu'ils passent peu à peu du rouge au blanc, en laissant comme résidu de la trinitrobenzine.

La diméthylaniline donne également un produit d'addition, sous forme de longues aiguilles d'un violet foncé, fondant à 106-108°.

Comme la dinitrobenzine, la benzine triuitrée est rapidement oxydée à chaud par le ferricyanure de potassium, en solution rendue alcaline par le carbonate de soude; dans ces conditions, il se forme de l'acide picrique presque pur :

$$C^{12}H^{3}(AzO^{4})^{3} + O^{2} = C^{12}H^{3}(AzO^{4})O^{2}.$$

On connaît un dérivé chloré correspondant à la benzine trinitrée et qui présente une certaine importance, c'est le *trinitrochlorobenzol* (chlorure de picryle),

$$C^{12}H^{2}Cl(AzO^{4})^{3},$$

que l'on prépare en attaquant l'acide picrique par le perchlorure de phosphore :

$$C^{12}H^{3}(AzO^{4})^{3}O^{2} + PhCl^{5} = PhCl^{3}O^{2} + HCl + C^{12}H^{2}Cl(AzO^{4})^{3}.$$

Ce corps cristallise en aiguilles fusibles à 83°. Comme l'acide picrique, il se combine avec un grand nombre d'hydrocarbures pour engendrer des composés cristallisés.

La position de l'atome de Cl étant représentée par 1, on admet les positions (1 : 2 : 4 : 6).

NITROSOBENZINE.

$$\text{Formules} \begin{cases} \text{Équiv.} \dots\dots\dots & C^{12}H^{5}(AzO^{2}) \\ \text{Atom.} \dots\dots\dots & C^{6}H^{5}(AzO). \end{cases}$$

Lorsque l'on ajoute à du mercure-phényle, dissous dans la benzine, du bromure d'azotyle, $AzO^{2}Br$, en proportions équivalentes, on obtient un liquide vert qui dépose des cristaux incolores de bromure de mercure-phényle; la matière verte n'a pu être isolée, car, à la distillation, une partie du liquide passe avec la benzine, tandis que l'autre se décompose (Baeyer).

Traité par l'étain et l'acide chlorhydrique, ce liquide vert fournit de l'aniline; avec l'acétate d'aniline, il forme de l'azobenzide.

Les alcalis étendus ne modifient ni sa couleur, ni son odeur; mais l'acide chlorhydrique l'altère en faisant virer la couleur au jaune rougeâtre, et l'acide sulfurique produit une coloration d'un rouge violet foncé.

L'action de l'hydrogène naissant et celle de l'aniline démontrent que ce liquide vert renferme un nouveau dérivé de la benzine, la *nitrosobenzine :*

$$C^{12}H^{5}(AzO^{2}) + 2H^{2} = C^{12}H^{7}Az + H^{2}O^{2}$$
$$C^{12}H^{5}(AzO^{2}) + C^{12}H^{7}Az = \left.\begin{matrix} C^{12}H^{5} \\ C^{12}H^{5} \end{matrix}\right\} Az^{2} + H^{2}O^{2}.$$

La benzine ne joue ici d'autre rôle que celui de dissolvant, car elle peut être remplacée par le chloroforme ou le sulfure de carbone.

On obtient le même corps au moyen du chlorure de nitrosyle, ou mieux de sa combinaison cristallisée avec le chlorure d'étain, $SnCl^{2},AzO^{2}Cl$, chlorure double soluble sans décomposition dans la benzine, le chloroforme et le sulfure de carbone.

D'ailleurs, en remplaçant le mercure-phényle par le mercure-naphtyle, que l'on dissout à chaud dans 50 parties de sulfure de carbone, et en y ajoutant, après

refroidissement, une solution sulfocarbonique de brome, saturée à —20° par du bioxyde d'azote, on obtient une combinaison analogue à la précédente, isolable, la *nitrosonaphtaline*, qui prend naissance d'après l'équation suivante :

$$\left.\begin{matrix} C^{20}H^7 \\ C^{20}H^7 \end{matrix}\right\} Hg^2 + AzO^2Br = Hg^2 \left\{\begin{matrix} C^{20}H^7 \\ Br \end{matrix}\right. + C^{20}H^7(AzO^2).$$

Après avoir séparé par distillation une partie du dissolvant, il se sépare d'abord des cristaux, puis les eaux mères abandonnent la nitrosonaphtaline que l'on purifie par cristallisation dans l'alcool, puis dans la benzine. Elle est formée de cristaux jaunes, rougissant à l'air, fondant à 84° et se décomposant vers 130° ; elle se volatilise dans un courant de vapeur d'eau, en répandant une odeur forte, analogue à celle de la nitrosobenzine (Baeyer).

DÉRIVÉS SULFURIQUES DE LA BENZINE.

Les hydracides n'ont pas d'action sur la benzine, même à la température de 200°. Il n'en est pas de même de l'acide sulfurique, qui donne naissance, comme l'acide azotique, à des composés remarquables.

A froid, l'acide sulfurique monohydraté est sans action immédiate sur la benzine ; à chaud, l'attaque a lieu, mais lentement.

Avec l'acide sulfurique fumant, l'attaque est immédiate et l'on peut obtenir, suivant les conditions de l'expérience, les trois composés suivants :

1° Le *benzinosulfuride*.	$2C^{12}H^6 + S^2O^6H^2O^2 - 2H^2O^2$
2° L'*acide benzinosulfurique*.	$C^{12}H^6 + S^2O^6H^2O^2 - H^2O^2$
3° — *benzino-disulfurique*.	$C^{12}H^6 + 2S^2O^6H^2O^2 - 2H^2O^2$.

I

BENZINOSULFURIDE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{24}H^{10},S^2O^4$
Atom. . . . . $C^{12}H^{10},SO^2 = SO^2 \left\{\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5. \end{matrix}\right.$

Syn. : *Sulfobenzide. — Sulfophénylure de sulfophényle.*

Ce corps a été découvert en 1834 par Mitscherlich, en même temps que la nitrobenzine.

Lorsqu'on ajoute de la benzine, en petite quantité, à de l'acide sulfurique de Nordhausen, et que l'on verse de l'eau dans le mélange, il se sépare une substance cristalline, mais en faible proportion, car elle ne représente environ que les 2/000 du poids de la benzine employée. Avec l'acide sulfurique anhydre, au contraire, on obtient un liquide épais, sans dégagement d'acide sulfureux ; ce liquide, mêlé avec beaucoup d'eau, précipite une grande quantité de la matière cristalline précédente. Cette dernière, qui n'est autre chose que la sulfobenzide de Mitscherlich, est purifiée par des lavages à l'eau, cristallisée dans l'éther et enfin soumise à la distillation.

La solution aqueuse, d'où elle s'est précipitée, retient de l'acide phénylsulfureux, acide qui donne de la sulfobenzide à la distillation sèche (Freund).

En oxydant le sulfure de phényle par l'acide nitrique concentré, Stenhouse a obtenu un composé, le *sulfobenzolène*, qui a été considéré par ce chimiste comme un isomère de la sulfobenzide ; mais Kékulé et Szuch ont démontré l'identité de ces deux corps.

La sulfobenzide est insoluble dans les alcalis, à peine soluble dans l'eau, facilement soluble dans l'alcool et dans l'éther, véhicules qui l'abandonnent à l'évaporation en cristaux bien déterminés. Elle est incolore et inodore ; elle fond à 100° (Mitscherlich), à 115° (Gericke), à 128-129° (Freund) ; elle distille à une température comprise entre le point d'ébullition du mercure et celui du soufre (Mitscherlich).

Le perchlorure de phosphore l'attaque en vase clos, à 170-171°, avec formation de trichlorure de phosphore, de benzine monochlorée et de chlorure phénylsulfureux (Otto) :

$$S^2O^4 \left\{ \begin{matrix} C^{12}H^5 \\ C^{12}H^5 \end{matrix} \right. + PhCl^5 = PhCl^3 + C^{12}H^5Cl + C^{12}H^5Cl,S^2O^4.$$

La sulfobenzide donne plusieurs dérivés :

1° Quand on la chauffe avec de l'acide nitrique fumant et que l'on précipite le soluté par l'eau, on sépare une substance amorphe, la *nitrosulfobenzide*,

$$C^{24}H^9(AzO^4),S^2O^4,$$

que le sulfhydrate d'ammoniaque transforme en amidosulfobenzide,

$$C^{12}H^4(AzH^2)S^2O^4,$$

2° Avec l'acide nitrosulfurique, on obtient la *dinitrosulfobenzide*,

$$C^{24}H^8(AzO^4)^2S^2O^4,$$

qui cristallise en tables rhomboïdales, fusibles à 164°, sublimables à 320° sans altération, peu solubles dans l'alcool et dans l'éther.

Le sulfhydrate d'ammoniaque réduit ce dérivé dinitré et le transforme en *diamidosulfobenzide*, $C^{24}H^8(AzH^2)^2S^2O^4$, corps qui cristallise en prismes quadrilatères et forme des sels avec les acides, comme le composé amidé ci-dessus.

3° Le chlore n'a pas d'action sensible à froid sur la sulfobenzide ; mais à chaud, et surtout au soleil, il se forme un *tétrachlorure de sulfobenzide*,

$$C^{24}H^{10}S^2O^4,Cl^4.$$

corps jaunâtre que la potasse alcoolique transforme en *sulfobenzide dichlorée*,

$$C^{24}H^8Cl^2,S^2O^4.$$

La bichlorosulfobenzide cristallise en fins prismes allongés, fusibles vers 152°, susceptibles de se volatiliser partiellement avant d'entrer en fusion. Lorsque l'on fond ces cristaux plusieurs fois, ils s'altèrent et leur point de fusion peut s'abaisser jusqu'à 64°.

Le même corps s'obtient par l'action de l'acide sulfurique anhydre sur la benzine monochlorée (Otto).

Suivant Otto et Ostrop, le chlore, à froid et au soleil, donne des cristaux qui répondent à la formule d'un hexachlorure de benzine monochloré, $C^{12}H^5Cl,Cl^6$, et une huile jaune qui est un mélange de différents corps. Cette huile jaune, traitée par la potasse alcoolique, donne à la fois de la benzine tétrachlorée et de la benzine pentachlorée; mais à la température de 120-130°, le chlore se comporte comme le perchlorure de phosphore et on obtient de la benzine monochlorée, ainsi que du chlorure phénylsulfureux.

II

ACIDE BENZINOSULFURIQUE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{12}H^6S^2O^6$
Atom. . . . . $C^6H^5SO^3,H$.

Syn. : *Acide phénylsulfureux*. — *Acide sulfobenzidique*.

Il a été préparé pour la première fois par Mitscherlich, en 1834.

La benzine se dissout entièrement à froid dans l'acide sulfurique fumant ; avec l'acide concentré, la dissolution n'a lieu qu'après un contact suffisamment prolongé. La solution est étendue d'eau, neutralisée par du carbonate de baryum, filtrée et précipitée par le sulfate de cuivre : il ne reste plus qu'à décomposer le précipité cuivrique par l'acide sulfhydrique pour obtenir l'acide phénylsulfureux à l'état de liberté.

On peut aussi préparer un phénylsulfite de chaux et décomposer la solution aqueuse de ce sel par l'acide oxalique.

C'est un liquide sirupeux, qui est susceptible de cristalliser en petites aiguilles très déliquescentes. A la distillation, il donne de la benzine, de la sulfobenzide et de l'acide sulfurique ; en même temps, il se dégage de l'acide sulfureux et il reste dans la cornue un résidu charbonneux.

L'acide benzinosulfurique est monobasique; ses sels sont cristallisés. Celui de potasse, fondu avec son poids de potasse caustique, fournit du phénol, en même temps que du sulfure et du sulfate de potassium (Wurtz, Dusart, Kékulé). Il possède un dérivé bromé, que Couper a préparé en attaquant la benzine bromée par l'acide sulfurique fumant.

Le dérivé chloré correspondant, l'*acide phénylsulfureux chloré* ou *chlorure de sulfophényle*, a été obtenu par Gerhardt et Chancel, dans la distillation du phénylsulfite de sodium avec l'oxychlorure de phosphore.

Lorsqu'on traite avec ménagement le chlorure de sulfophényle par le zincéthyle, on remplace le chlore par de l'hydrogène, ce qui fournit de l'*hydrure de sulfophényle*,

$$C^{12}H^5S^2O^4,H,$$

corps cristallisé que l'on désigne sous le nom d'*acide benzylsulfureux* et qui absorbe volontiers l'oxygène de l'air pour régénérer l'acide benzino-sulfurique (Kolle).

En faisant réagir l'acide sulfurique fumant, non sur la benzine, mais sur la monochlorobenzine, on obtient des corps chlorés analogues aux précédents, savoir :

1° *L'acide phénylsulfureux chloré* ou *acide chlorophénylsulfureux*,

$$C^{12}H^5Cl,S^2O^6,$$

liquide épais qui est susceptible de se transformer en longs cristaux soyeux, déliquescents, solubles dans l'eau et dans l'alcool, insolubles dans l'éther et dans la benzine.

2° *Le chlorure chlorophénylsulfureux*,

$$C^{12}H^4ClS^2O^6,Cl,$$

qui s'obtient en faisant réagir le perchlorure de phosphore sur le chlorophénylsulfite de sodium. Cristaux fusibles à 50-51°.

3° *L'hydrure de sulfophényle chloré* ou acide *chlorobenzylsulfureux*,

$$C^{12}H^4ClS^2O^4,Cl,$$

qui est sous forme de petits cristaux rhomboédriques, fusibles à 88-89°, et dont les sels, qui sont cristallisables, sont d'une stabilité remarquable.

III

ACIDE BENZINODISULFURIQUE.

Formules { Équiv . . . . $C^{12}H^6S^4O^{12}$
{ Atom. . . . . $C^6H^4S^2O^6,H^2$.

L'acide benzinodisulfurique a été découvert par Hofmann et Buckton, en chauffant l'acide benzinosulfurique avec de l'acide sulfurique concentré.

C'est un acide bibasique qui donne des sels solubles, à la manière de son générateur, avec la baryte, la chaux, l'oxyde de plomb, etc.

On voit que, dans ces composés, l'acide sulfurique perd une partie de sa capacité de saturation, proportionnelle au nombre d'équivalents du carbure combiné, et proportionnelle aussi au nombre de molécules d'eau qui ont été éliminées.

En même temps, les propriétés de l'acide sulfurique deviennent en quelque sorte latentes, car les sels de baryte, de chaux, de plomb sont solubles, tandis que les sulfates correspondants sont insolubles ; c'est la même relation que celle qui existe entre ces derniers et les éthylsulfates.

Mais il se présente ici une différence capitale : tandis que l'acide éthylsulfurique est facilement décomposable par l'eau, avec régénération de l'alcool ordinaire, les acides benzinosulfuriques sont beaucoup plus stables et ne forment pas d'hydrates de benzine : par la potasse fondante, vers 250-300°, l'acide benzinosulfurique engendre le phénol, tandis que l'acide benzino-disulfurique, dans les mêmes conditions, donne naissance à de l'oxyphénol et à ses isomères, $C^{12}H^6O^4$.

L'acide éthylsulfurique et les acides sulfoconjugués de la benzine représentent des types généraux, auxquels on peut rapporter la plupart des corps qui résultent de l'action de l'acide sulfurique avec les principes organiques.

II

TOLUÈNE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{14}H^8 = C^{12}H^4(C^2H^4)$
{ Atom. . . . . $C^7H^8 = C^6H^5\text{-}CH^3$.

Syn. : *Benzoène.* — *Hydrure de benzyle.* — *Hydrure de crésyle* — *Toluol.* — *Méthylbenzine.*

Historique.

Ce carbure, qui est l'homologue supérieur de la benzine, a été décrit pour la première fois, en 1838, sous le nom de *rétinnaphte*, par Pelletier et Walter, qui l'ont trouvé dans les produits pyrogénés provenant de la distillation des matières résineuses des pins et des sapins. Peu de temps après, il a été retiré du baume de Tolu par H. Sainte-Claire Deville, qui lui donna le nom de *benzoène;* puis Glénard et Boudault annoncèrent que le sang-dragon fournissait un carbure analogue, le *dracyle.*

Gerhardt a émis le premier l'opinion que le rétinnaphte, le benzoène et le dracyle constituaient un seul et même corps, et, pour le désigner, Berzélius a proposé le nom de *toluol* ou *toluine*, qui a été changé par Cahours en *toluène.*

Mansfield a observé la présence de ce carbure dans le goudron de houille. Cahours l'a retiré des produits huileux qui se séparent, lorsque l'on étend d'eau l'esprit de bois brut ; Voelkel, des parties volatiles du goudron de hêtre ; Warren et Storer, des liquides complexes fournis à la distillation sèche par un savon calcaire formé avec l'huile de Menhaden, etc.

Cet hydrocarbure ayant acquis une importance exceptionnelle dans la fabrication des matières colorantes, son étude a été faite à divers points de vue par un grand nombre de chimistes : Berthelot, Tollens et Fittig, Beilstein et Kuhlberg, Limpricht, Rosenstiehl, Wurtz, de Lalande, etc., etc.

Sa synthèse a été faite par Fittig et Tollens (voie humide), par M. Berthelot (voie pyrogénée) ; Deville l'a changé en acide benzoïque ; Cannizzaro en alcool benzylique ; Berthelot et Limpricht, en anthracène ; Wurtz, en crésylol ; Vogt et Henninger, en orcine ; Behr et Van Dorp, en stilbène, etc.

Formation. — Préparation.

Le toluène se forme par synthèse :

1° Lorsqu'on fait réagir l'un sur l'autre le formène et la benzine à l'état naissant, par exemple, en distillant un mélange intime de benzoate et d'acétate de chaux (Berthelot) :

$$C^{12}H^6 + C^2H^4 = C^{14}H^8 + H^2.$$

2° En traitant par le sodium, suivant la méthode de Wurtz, un mélange de formène iodé et de benzine bromée, méthode qui rentre en principe dans la précédente (Fittig et Tollens) :

$$C^{12}H^5Br + C^2H^3I + Na^2 = NaBr + NaI + \left\{ \begin{array}{l} C^{12}H^5 \\ C^2H^3 \end{array} \right.$$

3° En attaquant, par un courant de formène monochloré, la benzine additionnée de chlorure d'aluminium (Friedel et Crafts) :

$$C^{12}H^6 + C^2H^3Cl = HCl + C^{12}H^5\text{-}C^2H^3.$$

Le toluène se forme par analyse :

1° Lorsqu'on fait passer dans un tube chauffé au rouge un mélange de styrolène et d'hydrogène (Berthelot) :

$$2C^{16}H^8 + H^2 = 2C^{14}H^8 + C^4H^2,$$

réaction importante, car elle répond à une synthèse totale, le styrolène étant un dérivé de l'acétylène, et celui-ci pouvant être formé de toutes pièces en partant du carbone et de l'hydrogène libres ;

2° Dans la réaction ménagée de l'hydrogène naissant, au moyen de l'acide iodhydrique à 280°, sur la plupart des corps à 14 équivalents de carbone, comme l'essence d'amandes amères, la toluidine, l'acide benzoïque (Berthelot) ;

3° Lorsqu'on attaque à l'ébullition l'alcool benzylique par une dissolution alcoolique de potasse caustique (Cannizzaro) :

$$3C^{14}H^8O^2 + KHO^2 = 2C^{14}H^8 + C^{14}H^5KO^4 + 2H^2O^2;$$

ou encore en soumettant à l'action du même réactif l'acide oxatoluique (Strecker et Muller) ;

4° Lorsqu'on décompose le camphre par le chlorure de zinc (Fittig, Kobrich et Jilke);

5° Par le dédoublement de l'acide toluique sous l'influence des alcalis :

$$C^{16}H^8O^4 = C^2O^4 + C^{14}H^8;$$

6° Enfin, dans une foule de réactions complexes de nature pyrogénée. Mais il résulte alors de décompositions compliquées et il se forme en même temps que d'autres hydrocarbures, comme dans la distillation de la houille, des résines, des baumes, des térébenthines; dans la décomposition pyrogénée du xylène, du cumène, des camphres, etc.

Tous les hydrocarbures ainsi obtenus, quelle que soit leur origine, sont identiques ; du moins, on n'a pu constater entre eux aucune différence : ils fournissent tous, notamment, deux dérivés mononitrés isomériques (Berthelot, Rosenstiehl).

De tous les modes de formation qui viennent d'être indiqués, un seul permet de se procurer le toluène facilement, c'est l'emploi du goudron de houille. En effet, on le retire des *huiles légères* au moyen d'appareils à colonne, en suivant la marche qui a été précédemment décrite à propos de la benzine. Ces appareils sont maintenant tellement perfectionnés que le *toluène commercial* est un produit presque pur. Toutefois, son obtention, à l'état de pureté parfaite, est une opération longue et difficile.

Pour atteindre ce but, on commence par additionner le carbure du double de son poids d'un mélange d'acide sulfurique ordinaire et d'acide fumant, mélange

dans lequel il se dissout après un contact suffisamment prolongé, la plus grande partie des autres carbures étrangers étant respectés. Le produit décanté est repris par l'eau, saturé par le carbonate de baryum et l'eau de baryte, puis soumis à l'évaporation. Le résidu, mélange d'acides ortho et para-crésylsulfureux, est décomposé à chaud par un courant de vapeurs d'eau : le toluène régénéré passe à la distillation.

Si l'on tient à obtenir un produit qui soit absolument privé de benzine et de xylène, il faut transformer les acides en sels de potassium; par cristallisation, on isole à l'état pur, sous forme de beaux cristaux, le paracrésylsulfite de potassium; on décompose l'acide de ce sel par la vapeur d'eau, puis on achève la purification par des distillations sur du sodium.

Propriétés.

Le toluène est un liquide incolore, mobile, très réfringent, doué d'une odeur particulière, peu différente de celle de la benzine.

Il bout à 110° (Wilson) ; à 110°,3 (Warren) ; à 111° (Wilbrand et Beilstein). Sa densité à 15° est égale à 0,872, et à 0,8841 à zéro (Louguinine); son volume à zéro étant 1, ce volume à la température t est donné par la formule suivante :

$$Vt = 1 + 0.001028\,t + 0.0000001770\,t^2.$$

Son indice de réfraction est égal à 1.4899 (Sainte-Claire Deville).

Il est à peine soluble dans l'eau, à laquelle il communique cependant son odeur. Il est très soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, le sulfure de carbone; il dissout le phosphore, le soufre, le brome, l'iode, etc. Il brûle avec une flamme éclairante, bien que très fuligineuse.

Dirigé dans un tube chauffé au rouge, il se décompose avec perte d'hydrogène et formation de carbures plus condensés, comme le *ditolyle* $C^{28}H^{14}$,

$$2C^{14}H^8 - H^2 = C^{28}H^{14};$$

et surtout l'anthracène, $C^{28}H^{10}$:

$$2C^{14}H^8 - 2H^2 = C^{28}H^{10}.$$

En outre, une autre portion régénère de l'acétylène et de la benzine :

$$2C^{14}H^8 = 3C^{12}H^6 + C^4H^2 + H^2.$$

Mais la plus grande partie de l'acétylène, au moment de sa formation, réagit sur la benzine pour donner de la naphtaline :

$$C^{12}H^6 + 2C^4H^2 = C^{20}H^8 + H^2.$$

En résumé, dans sa décomposition pyrogénée, le toluène engendre beaucoup de benzine et de naphtaline; il se forme en outre du dibenzyle, du chrysène, du benzérythrène, et même du phénanthrène (Graebe).

Wreden avait annoncé que le toluène, traité par l'acide iodhydrique, même en grand excès, ne pouvait fournir qu'un carbure éthylénique, $C^{14}H^{14}$. M. Berthelot a

obtenu une hydrogénation complète avec 80 p. d'hydracide, à la température de 280° :

$$C^{14}H^8 + 8HI = 4\ I^2 + C^{14}H^{16}.$$

En remplaçant l'acide iodhydrique par l'iodure de phosphonium, la réduction est moins énergique : même à une température élevée, on n'obtient que de l'*hydrure de toluène*, $C^{14}H^{10}$, liquide bouillant vers 105-108° (Baeyer).

Traité par les agents oxydants, le toluène se change en acide benzoïque (H. Sainte-Claire Deville) :

$$C^{14}H^8 + 3\,O^2 = H^2O^2 + C^{14}H^6O^4.$$

Cette transformation directe a lieu avec un mélange de bichromate de potassium et d'acide sulfurique étendu (Church) ; avec l'acide chromique en solution acétique ; l'acide azotique étendu (Fittig) ; le permanganate de potassium en solution acide (Berthelot).

D'après Coquillion, un mélange d'air et de vapeurs de toluène, dirigé sur une spirale de platine ou mieux de palladium chauffé au rouge, détermine à la fois la formation d'acide benzoïque et d'essence d'amandes amères.

Un courant d'air et d'oxygène, à travers du toluène bouillant, additionné de chlorure d'aluminium, engendre du *crésylol* (Friedel et Crafts) :

$$C^{14}H^8 + O^2 = C^{14}H^8O^2.$$

Bref, on peut obtenir avec le toluène, par oxydation directe ou indirecte, les composés suivants :

L'alcool benzylique et les phénols crésyliques.	$C^{14}H^8O^2$
L'aldéhyde benzoïque ou essence d'amandes amères. . . .	$C^{14}H^6O^2$
L'acide benzoïque	$C^{14}H^6O^4$
— salicylique et ses isomères	$C^{14}H^6O^6$
— dioxybenzoïque.	$C^{14}H^6O^8$
— gallique.	$C^{14}H^6O^{10}$.

Lorsqu'on pousse plus loin l'action oxydante, le toluène perd son groupe forménique et se transforme en benzine ; par exemple, lorsqu'on le chauffe à 250° avec de l'oxyde mercurique (de Lalande) :

$$C^{12}H^4(C^2H^4) + 6HgO = C^{12}H^6 + C^2O^4 + H^2O^2 + 3Hg^2.$$

Au-dessous du rouge, l'oxyde de plomb enlève de l'hydrogène avec formation du stilbène (Behr et Van Dorp) :

$$2C^{12}H^4(C^2H^4) + 4PbO = 2Pb^2 + 2H^2O^2 + C^{28}H^{12}.$$

Comme l'essence de térébenthine, le toluène possède la singulière propriété de rendre l'oxygène actif. Il suffit, pour cela, de l'agiter au contact de l'air avec une dissolution très étendue et tiède d'indigo : le liquide ne tarde pas à se décolorer.

L'action du chlore, celles du brome, de l'iode, de l'acide sulfurique et de l'acide nitrique, seront examinées plus loin.

D'après Carstangen, lorsqu'on ajoute peu à peu de l'acide chlorochromique à

du toluène, dissous dans son volume d'acide acétique cristallisable, on obtient l'anhydride mixte acéto-benzoïque fusible à 41°, décomposable par l'eau en acides acétique et benzoïque.

En répétant cette expérience, Étard a trouvé qu'il se formait du chlorure de benzoyle.

Le trichlorure de phosphore est sans action sur le toluène, même à la température de 150° ; mais lorsqu'on dirige les vapeurs de ces deux corps dans un tube suffisamment chauffé, il se dégage de l'acide chlorhydrique, et il se forme simultanément du phosphore, du dibenzyle, du stilbène et un chlorure particulier ayant pour formule, $C^{14}H^7,PhCl^2$ (Michaelis et Lange).

Attaqué par le chlorure de benzyle en présence de la poudre de zinc, le toluène engendre un carbure d'hydrogène nouveau, le *benzyltoluène*, $C^{28}H^{14}$ (Zincke) :

$$C^{14}H^8 + C^{14}H^7Cl = HCl + C^{14}H^6(C^{14}H^8).$$

Dans les mêmes circonstances, le chlorure d'amyle fournit l'*amyltoluène* (Pabst) :

$$C^{14}H^8 + C^{10}H^{11}Cl = HCl + C^{10}H^{10}\ (C^{14}H^8).$$

Avec l'aldéhyde méthylique, en présence de l'acide sulfurique, le toluène, dissous dans l'acide acétique, fournit le *dicrésyle-méthane*, $C^{30}H^{16}$, liquide oléagineux, à reflets fluorescents, bouillant à 289-291° (Weiler) :

$$2C^{14}H^8 + C^2H^2O^2 = H^2O^2 + C^2H^2\ (C^{14}H^6(C^{14}H^8)).$$

En remplaçant le méthylal par l'aldéhyde ordinaire, on obtient le *dicrésyle-éthane* $C^{32}H^{18}$, liquide bouillant à 293-298° (Fischer) :

$$2C^{14}H^8 + C^4H^4O^2 = H^2O^2 + C^4H^4(C^{14}H^6(C^{14}H^8)).$$

Il se produit, en outre, dans ce cas, un carbure bouillant vers 350-360°, $C^{50}H^{28}$, qui prend naissance d'après l'équation suivante :

$$3C^{14}H^8 + 2C^4H^4O^2 - 2H^2O^2 = C^{50}H^{28}.$$

D'après Rilliet et Ador, lorsqu'on fait passer, pendant 48 heures, un courant de chlorure de méthyle dans 5 à 600 grammes de toluène additionné de 15 à 20 p. 100 de chlorure d'aluminium, on obtient à la fois des diméthyl, triméthyl et tétraméthylbenzines, les diméthylbenzines étant surtout constituées par de l'isoxylène mélangé à une petite quantité des variétés ortho et para. Jacobsen, ayant répété cette expérience, admet au contraire qu'il se forme surtout de l'orthoxylène, accompagné d'un peu de paraxylène et de traces de métaxylène, de telle sorte que la réaction de Friedel et Crafts constitue le meilleur procédé de préparation de l'orthoxylène.

En attaquant 15 p. de toluène, contenant 1 p. de chlorure d'aluminium pour trois parties de bromure d'éthylène, et en chauffant doucement le tout, tant qu'il se dégage de l'acide bromhydrique, on sépare par distillation fractionnée un carbure qui bout vers 297-300° et qui répond à la formule $C^{32}H^{18}$. C'est du *ditolyléthylène*, qui prend naissance d'après l'équation suivante :

$$C^4H^4Br^2 + 2C^{14}H^8 = 2HBr + C^4H^4(C^{14}H^6(C^{14}H^8)).$$

Oxydé dans un appareil à reflux par du bichromate de potassium et de l'acide sulfurique étendu, ce carbure a donné les acides isophtalique et téréphtalique, sans acide phtalique : l'oxygène le dédouble donc en scindant par moitié le groupe éthylique, chacune de ces moitiés s'oxydant en suivant un groupe tolylique (Friedel et Crafts).

En remplaçant le bromure d'éthylène par l'iodure d'isopropyle, Ziegler et Kelbe ont obtenu un produit bouillant à 171-175°, possédant l'odeur du cymène et que les auteurs considèrent comme du méta-isopropyltoluène $C^6H^6(C^{14}H^8)$. Oxydé par l'acide chromique, ce carbure fournit de l'acide isophtalique.

L'oxychlorure de carbone est absorbé en grande quantité par le toluène ; en ajoutant à cette solution, par petites parties, du chlorure d'aluminium, et en chauffant le tout au bain-marie, tant qu'il se dégage de l'acide chlorhydrique, on obtient par distillation fractionnée un produit qui passe vers 333°, qui cristallise en prismes rhomboïques, fond à 90° et répond à la formule $C^{30}H^{14}O^2$. C'est une acétone, la *ditolylacétone*, qui paraît identique avec la *diméthylbenzophénone* de Weiler, Fischer et Hepp (Ador et Crafts). Elle prend naissance d'après l'équation suivante :

$$2C^{14}H^8 + C^2O^2Cl^2 = 2HCl + C^{30}H^{14}O^2.$$

Le toluène s'unit directement à l'acide picrique ; c'est ainsi que, lorsqu'on dissout ce dernier corps dans quatre fois son poids d'hydrocarbure et que l'on refroidit le mélange, il se dépose du picrate de toluène, composé peu stable qui se présente sous la forme de prismes jaunes appartenant au type clinorhombique (Fritzsche).

Rappelons, enfin, que Schulzen et Naunyn ont démontré que le toluène, introduit dans l'organisme, est éliminé par les urines à l'état d'acide hippurique.

DÉRIVÉS CHLORÉS DU TOLUÈNE.

D'après son mode de génération, en partant de la benzine et du formène, le toluène a pour formule rationnelle :

$$C^{12}H^4(C^2H^4).$$

En général, il peut subir les mêmes transformations que chacun des groupes benzinique et forménique, considérés isolément, et ce caractère domine toute l'histoire de ce carbure d'hydrogène. C'est ce que démontre, par exemple, l'action que le chlore exerce sur lui.

Le chlore agit dès la température ordinaire pour former des produits de substitution : en évitant toute élévation de température, l'élément halogène remplace l'hydrogène dans le noyau benzinique pour engendrer les *toluènes mono et dichlorés :*

$$C^{12}H^4(C^2H^4) + Cl^2 = HCl + C^{12}H^3Cl(C^2H^4)$$
$$C^{12}H^4(C^2H^4) + 2Cl^2 = 2HCl + C^{12}H^2Cl^2(C^2H^4).$$

Dans certaines conditions, encore mal définies, le chlore s'unit à ces produits de substitution pour engendrer des dérivés, qui sont à la fois des produits d'addition et de substitution.

Chose remarquable, à chaud, ou mieux en faisant réagir le chlore sur les vapeurs de toluène (fig. 41), c'est l'hydrogène du groupe forménique qui est attaqué, d'où

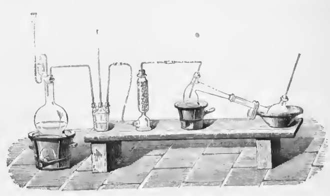


Fig. 41.

résulte un isomère du toluène monochloré, le *chlorure de benzyle* ou *éther benzylchlorhydrique* :

$$C^{12}H^{4}(C^{2}H^{4}) + Cl^{2} = HCl + C^{12}H^{4}(C^{2}H^{3}Cl),$$

corps qui perd facilement son chlore par voie de double décomposition.

En opérant à des températures intermédiaires, par exemple un peu au-dessous de 100°, les deux réactions s'accomplissent simultanément, c'est-à-dire qu'il se forme à la fois du toluène monochloré et du chlorure de benzyle (Beilstein et Geitner).

En réagissant sur le toluène additionné d'iode, le chlore se substitue toujours à l'hydrogène du groupe benzinique, quelle que soit la température. Il en est de même lorsqu'on effectue la chloruration avec le perchlorure de molybdène.

Enfin, l'expérience démontre que tout l'hydrogène du toluène ne semble pas susceptible d'être remplacé par du chlore : l'action des perchlorures ou du chlorure d'iode étant épuisée, on obtient un mélange de benzine perchlorée et de perchlorure de carbone (Beilstein et Kuhlberg) :

$$C^{12}H^{4}(C^{2}H^{4}) + 9Cl^{2} = 8HCl + C^{12}Cl^{6} + H^{2}Cl^{4}.$$

PRODUITS D'ADDITION CHLORÉS

Ces corps, qui paraissent être assez nombreux, sont encore imparfaitement connus. On a décrit comme tel :

1° Le *dichlorure de toluène dichloré*, $C^{14}H^{6}Cl^{2},Cl^{2}$.

Il s'obtient en faisant passer du chlore dans du toluène, à une lumière diffuse un peu forte, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide chlorhydrique.

C'est un liquide incolore, très fluide, que H. Sainte-Claire Deville considère comme un chlorhydrate de toluène trichloré :

$$C^{14}H^{5}Cl^{3},HCl.$$

2° L'*hexachlorure de toluène dichloré*, $C^{14}H^{6}Cl^{2},Cl^{6}$.

Deville l'a obtenu en abandonnant pendant l'été, à la lumière diffuse, ou mieux à la lumière solaire, du toluène saturé de chlore. Il se dépose des cristaux que l'on purifie par cristallisation dans l'éther ou le sulfure de carbone. Pieper l'a également préparé en traitant le toluène par le chlore en excès.

Il est sous forme de gros cristaux prismatiques, transparents, fusibles à 150°, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool et dans l'éther, facilement solubles dans le sulfure de carbone.

Deville le considère comme du trichlorhydrate de toluène pentachloré :

$$C^{14}H^{5}Cl^{5},3HCl,$$

et le compare au composé que l'on obtient en soumettant la benzine à l'action du chlore, sous l'influence de la radiation solaire. C'est d'ailleurs un corps très stable, qui peut être volatilisé sans décomposition.

Une solution alcoolique de soude l'attaque vers 110°, avec formation de toluène tétrachloré bouillant vers 280-290°, et d'un acide fusible à 203°, possédant la composition d'un acide dichlorobenzoïque (Pieper).

3° Le *tétrachlorure de toluène monochloré*, $C^{14}H^{7}Cl,Cl^{4}$.

Il a été obtenu en chauffant dans un courant de chlore la liqueur visqueuse qui accompagne les cristaux précédents. On le purifie à l'aide d'un courant d'acide carbonique, à une température comprise entre 50 et 60°. Deville le considère comme un dichlorhydrate de toluène trichloré :

$$C^{14}H^{7}Cl^{5} = C^{14}H^{5}Cl^{3};2HCl.$$

PRODUITS DE SUBSTITUTION CHLORÉS

Bien que les produits de substitution du toluène soient très nombreux, il est cependant facile de les classer.

D'une manière générale, on peut les diviser en trois catégories :

Dans la première viennent se ranger ceux qui résultent de la substitution de l'hydrogène dans le noyau benzinique, le groupe méthylique étant respecté. Exemples : les toluènes monochlorés,

$$C^{12}H^{3}Cl\,(C^{2}H^{4})\,;$$

les toluènes mononitrés,

$$C^{12}H^{3}(AzO^{4})\,(C^{2}H^{4}).$$

Tous ces corps sont remarquables par leur grande stabilité.

Dans la seconde viennent se placer des corps dans lesquels les corps substitués sont entrés dans le groupe méthylique. Exemples :

Le bromure de benzyle :

$$C^{12}H^{4}\,(C^{2}H^{3}Br)\ [1]\,;$$

1. Les noms qui ont été primitivement donnés à ces isomères ne sont pas toujours très rationnels ; on les conservera cependant pour ne pas augmenter une synonymie qui est déjà assez confuse dans les auteurs.

le chlorure de benzylène :

$$C^{14}H^{4}(C^{2}H^{2}Cl^{2}).$$

Ces nouveaux composés, qui dérivent par substitution du noyau forménique, font volontiers la double décomposition avec la plupart des réactifs.

Enfin, la troisième catégorie comprend les produits de substitution mixtes, les noyaux benzinique et forménique étant modifiés simultanément. Exemple : le chlorure de bromobenzyle :

$$C^{12}H^{3}Br(C^{2}H^{3}Cl).$$

Ces dérivés présentent, jusqu'à un certain point, les caractères qui appartiennent à l'une et à l'autre des deux premières séries.

De ce qui précède, il résulte que les dérivés par substitution du toluène doivent présenter de nombreux cas d'isomérie. C'est ainsi qu'il existe trois toluènes dichlorés isomériques :

1° Le toluène dichloré. . . . . $C^{12}H^{2}Cl^{2}(C^{2}H^{4})$;
2° Le chlorure de chlorobenzyle. . . . . . $C^{12}H^{3}Cl(C^{2}H^{3}Cl)$;
3° Le chlorure de benzylène. . . . . $C^{12}H^{4}(C^{2}H^{2}Cl^{2})$.

Il y a encore des isomères par *métamérie*, que l'on distingue par les préfixes *ortho* (1 : 2), *méta* (1 : 3), *para* (1 : 4). Tels sont les toluènes monochlorés qui peuvent être considérés comme étant des dérivés bisubstitués de la benzine.

Il résulte encore de là que les isomères doivent être d'autant plus nombreux que la substitution porte sur un plus grand nombre d'équivalents d'hydrogène. C'est ainsi que la théorie indique l'existence de six modifications isomériques dans les toluènes bisubstitués, si les deux groupes substitués sont identiques, et de dix modifications possibles, si ces groupes sont différents. Mais, il faut bien le dire, les isoméries qui ont été décrites jusqu'à ce jour ne sont pas toujours à l'abri de toute critique, et l'expérience paraît loin d'être conforme aux prévisions théoriques des auteurs.

1°

MONOCHLOROTOLUÈNES.

Formules { Équiv. . . . . $C^{14}H^{7}Cl$.
Formules { Atom. . . . . $C^{7}H^{7}Cl = C^{6}H^{4}Cl\text{-}CH^{3}$.

Le *toluène monochloré* a été obtenu par Deville (1841) en faisant passer pendant plusieurs jours une grande quantité de chlore dans du toluène refroidi et maintenu dans une obscurité complète. La liqueur étant débarrassée de chlore par un courant d'acide carbonique sec, on la soumet à la distillation et on recueille à part tout ce qui passe en premier lieu, sans être accompagné d'un dégagement d'acide chlorhydrique. En purifiant ce produit par distillation fractionnée, pour séparer le toluène mélangé, on recueille finalement un liquide incolore, très fluide, bouillant à 170° ; c'est le monochlorotoluène de Deville.

On admet maintenant que ce corps existe sous trois modifications isomériques, que l'on représente, dans la théorie atomique, au moyen du schéma benzinique de Kékulé :

1° *Orthochlorotoluène* (1 : 2). Le chlore réagissant en présence de l'iode, on admet que le monochlorotoluène ainsi formé est un mélange d'orthochlorotoluène et de parachlorotoluène, mélange que l'on n'est pas parvenu à séparer, soit par distillations fractionnées, les deux points d'ébullition étant très rapprochés, soit par oxydation au moyen du bichromate de potassium et de l'acide sulfurique étendu, bien que le paratoluène s'oxyde plus facilement que son isomère.

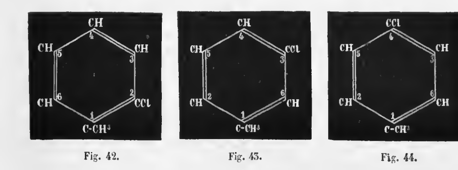


Fig. 42. Fig. 43. Fig. 44.

L'orthotoluène a été préparé à l'état de pureté, par Beilstein et Kuhlberg, en décomposant par la chaleur le chloroplatinate de diazo-orthotoluol, mélangé avec du sable sec, procédé peu avantageux, qui ne fournit qu'une petite quantité de produit.

D'après ces savants, c'est un liquide incolore, d'une odeur désagréable, bouillant à 158°.

Bouilli avec trois parties d'une solution très étendue de permanganate de potassium, il s'oxyde lentement et finit par se transformer en acide orthochlorobenzoïque (Emmerling); c'est en s'appuyant sur cette réaction que ce corps a été rangé dans l'orthosérie.

L'acide sulfurique et l'orthotoluène ne semblent susceptibles de donner naissance qu'à un seul dérivé, l'acide monocrésylsulfurique.

2° *Métachlorotoluène* (1 : 3). — Il a été préparé par Wrobleusky, en prenant pour point de départ la métachloroparatoluidine. A cet effet, on transforme d'abord le nitrate de cette dernière, au moyen de l'acide nitreux, puis de l'acide sulfurique étendu, en sulfate de métachlorodiazoparatoluol; par évaporation dans le vide, on obtient une masse cristalline qui, décomposée à chaud par l'alcool concentré, fournit le corps cherché. On l'obtient encore en traitant le même sel par l'eau, réaction qui devrait fournir du métachlorocrésol.

Purifié par distillation avec de la vapeur d'eau en présence d'une solution alcaline, le métachlorotoluène a été décrit comme un corps liquide, incolore, bouillant à 156°, ayant une odeur analogue à celle de l'isomère précédent.

Le mélange d'acide sulfurique étendu et de bichromate de potassium le change en acide métachlorobenzoïque, fusible à 151°. L'acide nitrique donne deux dérivés nitrés; les acides sulfonés n'ont pas été étudiés.

3° *Parachlorotoluène* (1 : 4). — On admet qu'il prend naissance, en même temps que la 1re modification, lorsque l'on dirige un courant de chlore sec dans du toluène additionné de 2 à 3 pour 100 de son poids d'iode ou seulement de 1 pour 100 de perbromure de molybdène, dernier corps qui présente sur l'iode l'avantage de

pouvoir être éliminé facilement par des lavages à l'ammoniaque (Aronheim et Dietrich). Quoi qu'il en soit, on arrête l'opération lorsque le liquide a augmenté de 40 pour 100, puis on procède à la distillation. Ce qui passe au-dessus de 140° est de nouveau distillé dans un courant de vapeur d'eau, en présence d'une lessive de soude, opération qui a pour but de détruire les composés iodés qui accompagnent le produit brut, lorsque l'on opère en présence de l'iode. On sépare ensuite, par distillation fractionnée, tout ce qui passe entre 158° et 160°. Ce liquide est sans doute un mélange, car il donne par oxydation, avec le permanganate de potassium, un mélange d'acides ortho et parachlorobenzoïques, tandis que l'acide chromique ne fournit que ce dernier corps, le premier étant détruit dans ces conditions.

Le parachlorotoluène a été obtenu à l'état de pureté par Griess, puis par Hübner et Majert.

Griess transforme la paratoluidine en nitrate de diazo-paratoluol, ce dernier sel en chloroplatinate que l'on distille avec un grand excès de carbonate de sodium sec.

La solution chlorhydrique de l'amidotoluidine, obtenue par réduction du nitrotoluène solide, étant traitée par l'acide nitreux, fournit à la distillation, entre autres produits, un toluène chloré bouillant à 160°,5, donnant vers zéro des cristaux incolores, fusibles à 6°,5, et pouvant fournir directement le bi-parachlorocrésylolfite de baryum pur (Huebner et Majert).

Soumis à l'action de l'acide nitrique, il engendre deux dérivés isomériques; l'acide sulfurique paraît également susceptible de donner deux acides parachlorocrésylsulfureux isomériques. Attaqué par les oxydants, il se transforme facilement en acide parachlorobenzoïque.

Indépendamment de ces isomères *de position*, le monochlorotoluène possède un métamère, le chlorure de benzyle.

Chlorure de benzyle.

Formules { Équiv. . . . . . $C^{12}H^{4}(C^{2}H^{3}Cl) = C^{14}H^{6}(HCl)$
Atom.. . . . . . $C^{6}H^{5}\text{-}CH^{2}Cl$.

Syn. : *Éther benzylchlorhydrique.*

Cannizzaro a découvert ce corps en faisant passer un courant d'acide chlorhydrique sec dans de l'alcool benzylique. Par le repos, le liquide se sépare en deux couches : on décante la couche supérieure, on la lave à l'eau et au carbonate de soude, puis on la dessèche et on la rectifie par distillation.

On l'obtient encore :

1° En distillant le toluène dans un courant de chlore (Cannizzaro);

2° En faisant arriver du chlore dans des vapeurs de toluène, le tout étant contenu dans un ballon maintenu à 110-120° et muni d'un réfrigérant ascendant, qui permet aux vapeurs de refluer dans l'appareil; par rectification, on sépare le chlorure de benzyle du toluène non attaqué et des produits chlorés supérieurs.

C'est un liquide oléagineux, incolore, doué d'une odeur irritante, qui provoque le larmoiement. Il bout à 176°; il ne dégage des vapeurs d'acide chlorhydrique

qu'au-dessus de cette température. D'après Limpricht, il bout à 183° et sa densité est égale à 1,107, à la température de 14°.

Le chlorure de benzyle est un véritable éther chlorhydrique, analogue au formène monochloré : chauffé avec une solution d'acétate de potassium dans l'alcool, par exemple, il donne de l'éther benzylacétique :

$$C^{14}H^6(HCl) + C^4H^3KO^4 = C^{14}H^6(C^4H^4O^4) + KCl,$$

et ce nouvel éther, sous l'influence des alcalis, fournit l'alcool benzylique :

$$C^{14}H^6(C^4H^4O^4) + KHO^2 = C^{14}H^6(H^2O^2) + C^4H^3KO^4.$$

Traité simplement par une solution alcoolique de potasse, le chlorure de benzyle donne l'éther mixte benzyléthylique :

$$C^{14}H^6(HCl) + C^4H^5KO^2 = KCl + C^{14}H^6(C^4H^6O^2).$$

Avec le benzoate de potasse, on forme du benzoate de benzyle ; avec le cyanure de potassium, le cyanure de benzyle ; avec le phénate de potassium, le phénate de benzyle, etc.

Attaqué à 100° par l'acide azotique étendu, il se transforme en hydrure de benzoyle, puis en acide benzoïque :

$$C^{14}H^6(HCl) + 2AzHO^6 = HCl + H^2O^2 + 2AzO^4 + C^{14}H^6O^2.$$

La même réaction s'effectue sous l'influence de l'azotate de plomb.

Mélangé avec une solution alcoolique et concentrée d'ammoniaque, il dépose des cristaux de tribenzylamine; en même temps, il se forme de la mono et de la dibenzylamine (Cannizzaro).

Lorsqu'on chauffe deux molécules de chlorure de benzyle avec une molécule de toluidine, il se forme de la *toluidine dibenzylique;* avec l'aniline, du chlorhydrate d'aniline et de la benzylaniline (Fleischer), etc.

Traité par l'eau, à la température de 180°, il donne de l'anthracène et un carbure bouillant à 182°, $C^{28}H^{14}$, ayant pour densité 1,002 à 14° (Limpricht) :

$$4C^{14}H^7Cl = 4HCl + C^{28}H^{14} + C^{28}H^{10}.$$

Enfin, dirigé en vapeurs sur de la chaux sodée, il engendre, par perte d'acide chlorhydrique, le *toluylène*, $C^{14}H^6$;

$$C^{14}H^6(HCl) - HCl = C^{14}H^6.$$

2°

DICHLOROTOLUÈNE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{14}H^6Cl^2$
{ Atom. . . . . $C^7H^3Cl^2\text{-}CH^3$ (1 : 3 : 4).

La théorie indique l'existence de plusieurs *dichlorotoluènes*, mais aucun d'eux ne paraît avoir été obtenu jusqu'ici à l'état de pureté. Toutefois, on a décrit comme tel le corps qui se prépare de la manière suivante :

On fait passer un courant de chlore sec dans du toluène légèrement chauffé et contenant 2 à 3 p. 100 d'iode ou 1 p. 100 de perchlorure de molybdène. Lorsque le mélange a augmenté de 75 p. 100 de son poids, on le soumet à la distillation fractionnée; on recueille à part ce qui passe au-dessous de 180°, afin de le soumettre de nouveau à l'action du chlore ; ce qui passe au-dessus de cette température est distillé sur de la soude, dans un courant de vapeur d'eau, puis soumis à une série de distillations fractionnées.

Le *dichlorotoluène* ou *dichlorotoluol* est un liqide incolore, bouillant à 196°, ayant pour densité 1,234 à 21° (Beilstein) ; 1,2557 à 18° (Aronheim et Dietrich).

Oxydé par l'acide chromique, il donne de l'acide dichlorobenzoïque, fusible à 201° :

$$C^{12}H^{3}Cl^{2}(C^{2}H^{3}) + 3O^{2} = H^{2}O^{2} + C^{14}H^{4}Cl^{2}O^{4}.$$

D'après Aronheim et Dietrich, le dichlorotoluène de Beilstein n'est pas un composé défini : le chlore, à l'ébullition, le transforme en deux trichlorures de dichlorobenzényle isomériques,

$$C^{12}H^{3}Cl^{2}(C^{2}HCl^{3}).$$

Dans tous les cas, ce dérivé dichloré possède deux isomères véritables :

1° Le *chlorure de chlorobenzyle*, $C^{12}H^{4}Cl(C^{2}H^{2}Cl)$; en atomes,

$$C^{6}H^{4}Cl\text{-}CH^{2}Cl,$$

que l'on obtient par l'action du chlore sur le monochlorotoluène bouillant, ou encore à froid sur le chlorure de benzyle, en présence de l'iode.

C'est un liquide incolore, d'une odeur irritante, bouillant à 213-214°, ayant pour densité 1,297 à 22°.

Les oxydants le transforment en acide parachlorobenzoïque. C'est peut-être un mélange de chlorures para et ortochlorobenzyliques, car l'acide chlorobenzylsulfureux que l'on peut en dériver fournit à la fois les acides paraoxybenzoïque et salicylique, sous l'influence de la potasse fondante.

2° Le *dichlorure de benzyle*, $C^{12}H^{4}(C^{2}H^{2}Cl^{2})$; en atomes,

$$C^{8}H^{5}\text{-}C^{2}HCl^{2},$$

corps qui prend naissance lorsque l'on traite l'essence d'amandes amères par le perchlorure de phosphore :

$$C^{14}H^{6}O^{2} + PhCl^{5} = PhCl^{3}O^{2} + C^{14}H^{6}Cl^{2}.$$

Ce corps, appelé improprement *chlorobenzol* et *chlorure de benzylène*, se produit encore par l'action du chlore sur les vapeurs de toluène.

C'est un liquide incolore, assez volatil, dont les vapeurs irritent fortement les yeux. Il bout à 206° (Cahours), à 198° (Engelhart) ; à 200°,5-201°,5 (Beilstein) ; sa densité à 16° est égale à 1,245 (Cahours).

Il est insoluble dans l'eau, facilement soluble dans l'éther.

La potasse alcoolique, ou même la potasse aqueuse, en vase clos, le change en aldéhyde benzoïque (Cahours) ; il en est de même de l'oxyde de mercure et de l'oxyde d'argent à froid (Gerhardt). Bref, il reproduit son générateur avec la plus grande facilité, ce qui le distingue nettement de ses isomères.

Il fait aisément la double décomposition avec les sels : avec l'acétate d'argent, il donne de l'acétate de benzylène; avec le benzoate d'argent, du benzoate de benzylène; avec une dissolution alcoolique de sulfhydrate de potassium, du sulfure de benzylène; avec l'éthylate de sodium, du diéthylate de benzylène, etc.

3°

TRICHLOROTOLUÈNES.

Formules { Équiv. . . . . $C^{14}H^5Cl^3$
{ Atom.. . . . . $C^6H^2Cl^3$-CH^3.

Il existe deux trichlorotoluènes, savoir :

1° Le *trichlorotoluène solide* ou *trichlorotoluol solide*.

Il s'obtient au moyen du chlore et du toluène, en présence de l'iode. On arrête l'opération lorsque 100 p. du mélange représentent 115 p.; par distillation fractionnée, on sépare ce qui passe de 235 à 240°; ce produit, étant fortement refroidi, laisse déposer des cristaux que l'on purifie par expression et par cristallisation dans l'éther.

Le trichlorotoluène solide se présente sous forme de cristaux brillants, fusibles à 75°,5 et bouillant à 237° (Limpricht), fusibles seulement à 73° et entrant en ébullition à 235°, d'après Aronheim et Dietrich.

Oxydé par un mélange de bichromate de potassium et d'acide sulfurique étendu, il se convertit en acide trichlorobenzoïque, fusible à 168° (Jannach).

2° Le *trichlorotoluène liquide*.

Il constitue la portion liquide qui baigne les cristaux précédents; il ne se solidifie pas dans un mélange réfrigérant et bout à 237°.

Comme son isomère, il a été obtenu par Aronheim et Diétrich au moyen du pentachlorure de molybdène.

Les trichlorotoluols possèdent trois métamères :

1° Le *chlorure de dichlorobenzyle*, $C^{12}H^3Cl^2(C^2H^2Cl)$; en atomes,

$C^6H^3Cl^2$ - CH^2Cl (1 : 3 : 4).

Il se prépare en attaquant le chlorure de benzyle par le chlore, en présence de l'iode; ou mieux encore, en faisant réagir l'élément halogène sur les vapeurs de dichlorotoluène.

Liquide incolore, bouillant sans décomposition à 241° (Beilstein et Kuhlberg).

2° Le *dichlorure de parachlorobenzyle*, $C^{12}H^4Cl(C^2HCl^2)$; en atomes,

C^6H^4Cl - $CHCl^2$,

liquide qui distille à 234° et qui s'obtient comme le précédent ; à 170°, l'eau le transforme en aldéhyde monochlorobenzoïque.

3° Le *trichlorure de benzyle*, $C^{12}H^5(C^2HCl^3)$; en atomes,

C^6H^5 - CCl^3,

que l'on obtient en chauffant le chlorure de benzoyle avec le perchlorure de phos-

phore. Il distille à 213-214°; à 218°, d'après Schischkoff et Roesing. Il perd facilement ses trois équivalents de chlore sous l'influence des réactifs.

4°

TÉTRACHLOROTOLUÈNES.

Formules { Équiv. . . . . $C^{14}H^{4}Cl^{4}$
Atom. . . . . $C^{6}HCl^{4}-CH^{3}$.

On en connaît deux variétés :

1° Le *tétrachlorotoluène solide.*

On l'obtient avec le chlore et le toluène additionné d'iode. On arrête l'action lorsque le poids du mélange a augmenté d'un tiers. On recueille à la distillation ce qui passe entre 270° et 280°; ce liquide, fortement refroidi, laisse déposer un corps solide que l'on purifie par cristallisation.

Il est formé de longues aiguilles fusibles à 96°, bouillant à 276°,5 d'après Limpricht, fusibles à 91°,5 et bouillant à 271°, d'après Beilstein et Kuhlberg.

L'acide azotique fumant ne l'altère que difficilement et l'eau est sans action sur lui, même à la température de 220°.

2° Le *tétrachlorotoluène liquide.*

Il a été trouvé en décomposant par la soude l'hexachlorure de toluène dichloré. Liquide huileux incolore, bouillant à 280-290° (Pieper).

Le tétrachlorotoluol présente les métamères suivants :

1° Le *chlorure de trichlorobenzyle,* $C^{12}HCl^{3}(C^{2}H^{3}Cl)$; en atomes,

$C^{6}H^{2}Cl^{3}-CH^{2}Cl$,

qui s'obtient en traitant par le chlore le trichlorotoluène porté à l'ébullition.

Liquide incolore, bouillant sans décomposition à 273°, ayant pour densité 1,547 à 23° (Beilstein et Kuhlberg).

2° Le *dichlorure de dichlorobenzyle,* $C^{12}H^{2}Cl^{2}(C^{2}H^{2}Cl^{2})$; en atomes,

$C^{6}H^{3}Cl^{2}-CHCl^{2}$.

On obtient ce dérivé du chlorure de benzylène par l'action du chlore sur le dichlorotoluène bouillant.

Liquide incolore, qui distille à 257°, ayant pour densité 1,518 à 22°. L'eau le décompose au-dessus de 100° et le transforme en aldéhyde dichlorobenzoïque.

3° *Le trichlorure de chlorobenzyle,* $C^{12}H^{3}Cl(C^{2}HCl^{3})$; en atomes,

$C^{6}H^{4}Cl-CCl^{3}$.

Liquide distillant à 245°.

5°

PENTACHLOROTOLUÈNE.

Formules { Équiv. . . . . . . $C^{14}H^{3}Cl^{5}$
Atom. . . . . . . $C^{6}HCl^{3}-CH^{3}$.

Il s'obtient par l'action du chlore sur le toluène, en présence de l'iode, en

prolongeant pendant longtemps le courant gazeux et en élevant vers la fin la température.

Les produits qui distillent vers 300° sont lavés avec du sulfure de carbone et purifiés par cristallisation dans la benzine.

Aiguilles blanches, fusibles à 218°, distillant à 301°, inattaquables par l'acide azotique fumant (Beilstein et Kuhlberg).

On connaît trois métamères du pentachlorotoluol :

1° Le *chlorure de tétrachlorobenzyle*, $C^{12}Cl^4(C^2H^3Cl)$; en atomes,

$$C^6HCl^4 - CH^2Cl.$$

On le prépare en attaquant à l'ébullition le tétrachlorotoluène par le chlore et en fractionnant les produits.

Il bout sans décomposition à 296° ; sa densité à 15° est égale à 1,634 (Beilstein et Kuhlberg).

2° Le *dichlorure de trichlorobenzyle*, $C^{12}HCl^3(C^2H^2Cl^2)$; en atomes,

$$C^6H^2Cl^3 - CHCl^2.$$

On l'obtient en faisant réagir le chlore sur le trichlorotoluène bouillant.

Liquide incolore qui se congèle au-dessous de zéro et qui bout sans décomposition à 280-281° ; sa densité à 27° est égale à 1,607.

3° Le *trichlorure de dichlorobenzyle*, $C^2H^2Cl^2(C^2HCl^3)$; en atomes,

$$C^6H^3Cl^2 - CCl^3.$$

Pour le préparer, on fait réagir le chlore sur le dichlorotoluène bouillant, jusqu'à ce que le mélange n'augmente plus de poids ; on procède à une distillation fractionnée, de manière à recueillir ce qui passe à 273°.

Liquide incolore, ayant pour densité à 1,587 à 21° (Beilstein et Kuhlberg).

L'eau l'attaque vers 200°, avec formation d'acide dichlorobenzoïque. On obtient l'amide ou l'éther de cet acide par l'action de l'ammoniaque aqueuse ou de l'alcool. L'acide nitrosulfurique le change en acide chloronitrobenzoïque.

Aronheim et Dietrich admettent, mais sans preuves suffisantes, que les portions qui passent à une température un peu supérieure à 273°, vers 280°, constituent un isomère du corps précédent.

6°

HEXACHLOROTOLUÈNE.

Formules { Équiv. . . . . . . $C^{14}H^2Cl^6$
Atom. . . . . . . $C^6H^2Cl^6 = C^6H^5 - CH^2Cl.$

On l'obtient en chlorant à chaud le pentachlorotoluène. Il est plus avantageux de prendre pour point de départ le chlorure de benzyle que l'on attaque par le chlore en présence de l'iode, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'action. Le produit ainsi obtenu, distillé à plusieurs reprises, est lavé avec une solution alcaline pour enlever l'iode mis à nu, chauffé avec du chlorure d'antimoine saturé de chlore,

traité par l'acide chlorhydrique pour dissoudre le chlorure métallique, puis distillé et purifié par cristallisation dans un mélange bouillant d'alcool et de benzine.

Il est à peine soluble dans l'alcool froid, peu soluble dans l'alcool bouillant et même dans l'éther; son meilleur dissolvant est la benzine.

Il possède deux isomères :

1° Le *dichlorure de tétrachlorobenzyle*, $C^{12}Cl^4(C^2H^2Cl^2)$; en atomes,

$$C^6HCl^4 - CHCl^2,$$

obtenu par Beilstein et Kuhlberg en traitant par le chlore, jusqu'à refus, le tétrachlorotoluène bouillant.

Il se forme en même temps un dérivé heptachloré et de la benzine perchlorée, par suite du dédoublement de la molécule toluénique.

Liquide incolore, qui distille sans décomposition à 305-306°, ayant pour densité 1,704 à 25°. L'eau le transforme directement en aldéhyde tétrachlorobenzoïque.

2° Le *trichlorure de trichlorobenzyle*, $C^{12}HCl^3(C^2HCl^3)$; en atomes,

$$C^6H^2Cl^3 - CCl^3.$$

Il se prépare en faisant passer du chlore, jusqu'à refus, dans du trichlorotoluène bouillant. Les portions qui passent vers 300° ne tardent pas à se solidifier ; on les purifie, après compression, dans l'alcool. Dans cette opération, il se forme un peu de tétrachlorobenzine.

Aiguilles longues, soyeuses, d'un blanc éclatant, fusibles à 82°, bouillant sans décomposition à 307-308°, et que l'eau transforme à 250° en acide trichlorobenzoïque.

7°

TOLUÈNE HEPTACHLORÉ.

Formules { Équiv. . . . . . . $C^{14}HCl^7$
Atom. . . . . . . $C^7HCl^7 = C^6Cl^5 - CHCl^2$.

Il s'obtient en attaquant par le chlore le chlorure de benzylène, en présence de l'iode; on distille à plusieurs reprises, et on continue l'attaque à chaud par le chlore et le perchlorure d'antimoine. On lave à l'acide chlorhydrique, puis à l'eau, la masse solide qui passe en dernier lieu à la distillation, et on la fait bouillir avec de l'alcool à 80°, afin de laisser de côté la benzine perchlorée qui se forme toujours en quantité notable. Par le refroidissement, il se dépose le corps cherché, mélangé à un peu du dérivé hexachloré correspondant; on distille, après avoir chassé l'alcool, et on recueille les portions qui passent entre 232° et 235°; on procède à la purification par plusieurs cristallisations successives.

Ce corps est en lamelles d'un blanc éclatant, fondant à 109° et distillant sans altération à 334°; il est assez soluble dans l'alcool bouillant.

Sa stabilité est très grande, car l'eau ne l'attaque pas à 300°.

On lui connaît un isomère, le *trichlorure de tétrachlorobenzyle*, $C^{12}Cl^4(C^2HCl^3)$, en atomes,

$$C^6HCl^4 - CCl^3,$$

qui se forme en même temps que le chlorure de tétrachlobenzylène.

Cet isomère, cristallisé dans l'alcool bouillant, est sous forme de fines aiguilles, parfois de lames d'un blanc éclatant, fusibles à 104° et bouillant à 316°, sans décomposition.

A 270°, l'eau le transforme en acide tétrachlorobenzoïque; le brome est sans action sur lui, même à 200° ; avec le perchlorure d'antimoine, mais vers 280° seulement, il se change en chlorure de Julin, $C^{12}Cl^6$, et en tétrabromure de carbone, C^2Cl^4.

En cherchant à remplacer le dernier équivalent d'hydrogène dans le toluène, on n'obtient que de la benzine perchlorée; mais rien ne s'oppose toutefois à l'existence d'un toluène perchloré, les deux produits précédents provenant vraisemblablement du dédoublement de la molécule $C^{14}Cl^8$, sous l'influence du chlore :

$$C^{14}Cl^8 + Cl^2 = C^{12}Cl^6 + C^2Cl^4.$$

En résumé, les nombreux dérivés chlorés du toluène ont été obtenus en prenant pour point de départ :

1° Le toluène libre ;

2° L'éther benzylchlorhydrique (chlorure de benzyle), dérivé de l'alcool benzylique ;

3° Le chlorure de benzoyle (chlorure de benzylène), dérivé de l'essence d'amandes amères ou aldéhyde benzoïque.

Les uns, très stables et analogues aux benzines chlorées, dérivent par substitution du chlore à l'hydrogène dans le résidu benzinique et sont susceptibles eux-mêmes des trois genres d'isoméries dites de position, *ortho*, *méta*, *para*:

$$C^{12}H^4(C^2H^4)$$
$$C^{12}H^3Cl(C^2H^4)$$
$$C^{12}H^2Cl^2(C^2H^4), \text{ etc.}$$

Les autres, comparables aux formènes chlorés, résultent de la substitution du chlore à l'hydrogène dans le résidu forménique :

$$C^{12}H^4(C^2H^4)$$
$$C^{12}H^4(C^2H^3Cl)$$
$$C^{12}H^4(C^2H^2Cl^2), \text{ etc.}$$

D'autres, enfin, constituent des corps mixtes, la substitution portant simultanément sur les deux résidus :

$$C^{12}H^3Cl(C^2H^3Cl)$$
$$C^{12}H^3Cl^2(C^2H^3Cl)$$
$$C^{12}H^3Cl(C^2H^2Cl^2), \text{ etc.}$$

Ces isoméries sont donc faciles à établir et à distinguer par des formules rationnelles. Elles se reproduisent d'ailleurs avec le brome et l'iode. On conçoit même qu'elles soient encore plus nombreuses, deux éléments halogènes, par exemple, pouvant entrer dans la molécule toluique, etc.

DÉRIVÉS BROMÉS DU TOLUÈNE.

1°

MONOBROMOTOLUÈNES.

Formules { Équiv. . . . . . . $C^{14}H^7Br = C^{12}H^3Br(C^2H^4)$
{ Atom. . . . . . . $C^7H^7Br = C^6H^4Br - CH^3$.

On en connaît trois variétés qui répondent aux séries *ortho*, *méta* et *para*.

1° *Orthobromotoluène* (1 : 2).

D'après Huebner et Wallach, il se forme, en même temps que la variété *para*, lorsque l'on attaque à froid le toluène par le chlore, ce qui constitue le *monochlorotoluène brut*.

Pour obtenir l'orthobromotoluène à l'état de pureté, on prend pour point de départ l'orthotoluidine. A cet effet, on réduit le nitrate de cette base par l'acide azoteux, ce qui fournit le nitrate de diazo-orthotoluol que l'on transforme ensuite en sulfate; ce dernier sel, avec l'eau bromée et du bromure de sodium, donne un perbromure qui se dépose sous forme d'un liquide huileux que l'on décompose par l'alcool. On purifie, par distillation fractionnée, l'orthobromotoluène qui prend naissance dans cette circonstance. Cette méthode est peu avantageuse, car le rendement ne dépasse guère 10 pour 100.

On a conseillé d'opérer sur le monobromotoluène brut. On soumet, par exemple, ce dernier à l'action du froid, afin de séparer vers — 20° la plus grande partie du parabromotoluène; le résidu liquide est ensuite soumis à plusieurs rectifications successives, de manière à recueillir ce qui passe vers 185°; on active la purification en chauffant le liquide avec du peroxyde de manganèse, de l'acide sulfurique et assez d'acide acétique pour maintenir le tout à l'état liquide, dernière opération qui a pour but de détruire le parabromotoluène, qui s'oxyde plus aisément que son isomère. Toutefois, cette méthode est pénible et le produit ainsi obtenu n'est pas entièrement exempt de parabromotoluène (Huebner et Retschy).

La séparation s'effectue mieux en adoptant la marche suivante :

On dissout le toluène dans trois fois son poids de pétrole léger, bien privé d'humidité, et on ajoute du sodium coupé en tranches très minces. Le métal attaque lentement le parabromotoluène; au bout d'une semaine environ, on distille le liquide préalablement filtré à la trompe, afin de séparer des matières huileuses qui répandent une odeur désagréable. Ce qui passe entre 170 et 190° est soumis à un deuxième et même, au besoin, à un troisième traitement semblable; bref, par distillation fractionnée, on isole l'orthobromotoluène sensiblement pur (Louguinine). On peut remplacer le pétrole léger par la benzine pure que l'on additionne du quart de son poids de sodium. Le bromotoluène, ainsi purifié, bout 180-181° (Reymann)[1].

L'orthobromotoluène est un liquide incolore, très réfringent, bouillant à 181-182°,

1. Reymann, *Soc. chim.*, t. XXVI, p. 532.

ne se solidifiant pas à 20°; il a pour densité 1,401 à la température de 18°; son odeur, qui est faible et aromatique, est différente de celle de son isomère, le bromure de benzyle. Il est soluble dans l'alcool, l'éther, les huiles de pétrole.

Dissous dans la benzine ou dans le pétrole léger, il n'est pas sensiblement attaqué par le sodium, à la température ordinaire; vers 50°, il y a formation de dicrésyle liquide, avec régénération d'une certaine quantité de toluène.

L'acide iodhydrique le réduit à la manière ordinaire, c'est-à-dire en le transformant en toluène, puis en carbures plus hydrogénés.

Chauffé en solution benzinique avec l'iodure de méthyle et le sodium, il se transforme en orthoxylène, $C^{16}H^{10}$, carbure qui distille à 141-143°, et que l'acide nitrique change en acide orthotoluique, fondant à 104°-105° (Jannasch et Hübner).

L'orthobromotoluène est très stable, car l'amalgame de sodium, en présence de l'eau, ne lui enlève pas son brome, et l'acide nitrique, étendu de trois parties d'eau, ne l'oxyde qu'avec une grande lenteur, même à la température d'ébullition; dans ce dernier cas, il finit par se former de l'acide orthobromobenzoïque, fusible à 147-248° (Zincke).

Le brome le transforme en un dibromotuluène liquide, probablement l'orthométadibromotoluène.

L'acide sulfurique ne donne avec lui qu'un seul acide bromocrésylsulfureux; quant à l'acide nitrique fumant, à froid ou à chaud, il engendre des dérivés nitrés liquides, qui déposent lentement une petite quantité de cristaux dont la nature n'est pas autrement connue.

2° *Métabromotoluène* (1 : 3).

Il a été obtenu par Wroblevsky, en prenant pour point de départ l'orthotoluidine, ou mieux la paratoluidine, qu'il est plus facile de se procurer à l'état de pureté. A cet effet, on transforme successivement la base en bromacétatoluide et en bromotoluidine; le nitrate de cette dernière est traité par l'acide nitreux, suivant la méthode de Griess, ce qui donne le nitrate de métabromodiazoparatoluol, corps dont le sulfate se transforme à chaud, par l'alcool concentré, en métabromotoluène. Il est plus simple de saturer d'acide nitreux une dissolution alcoolique de bromotoluidine, puis de chauffer pendant quelque temps : on précipite par l'eau le métabromotuluène, que l'on purifie par rectification, après des lavages à l'eau alcaline.

La décomposition par l'eau du sulfate de métabromodiazoparatoluol donne également le même carbure bromé, mais ce n'est pas là une réaction régulière, puisque l'on devrait obtenir dans ce cas du métabromo-orthocrésol.

Le métabromotoluène est un liquide incolore, bouillant sans décomposition à 181-182° (Wroblevsky), à 184° (Kœrner); il reste liquide à —20°; sa densité à 21° est égale à 1,4.

Les oxydants le changent en acide métabromobenzoïque.

L'iodure de méthyle et le sodium ne réagissent que difficilement sur lui; avec l'éther iodhydrique, la réaction est plus facile, surtout lorsque l'on fait bouillir le mélange en solution éthérée, au réfringérant ascendant; on obtient alors de la métaméthyléthylbenzine que les oxydants transforment en acide isophtalique.

Au contact du brome, il se change en orthométadibromotoluène liquide. Avec l'acide nitrique fumant, il fournit deux dérivés nitrés, l'un liquide et l'autre solide (Wroblevsky); d'après Grete, cet acide ne fournit que des dérivés nitrés solides.

Wroblewsky admet qu'il forme avec l'acide sulfurique trois acides sulfoconjugués, et Grete un seul acide sulfoné.

3° *Parabromotoluène* (1 : 4).

Le parabromotoluène, ou *bromotoluène solide*, a été découvert par Hübner et Wallach en traitant le toluène bromé brut par l'acide sulfurique fumant : il reste un résidu insoluble, qui se concrète par le refroidissement en cristaux fusibles à 28-29°.

Lorsqu'on verse peu à peu du brome dans du toluène refroidi, il se dégage bientôt de l'acide bromhydrique; après avoir abandonné le mélange à lui-même pendant 24 heures, on le lave avec une solution alcaline et on le chauffe pendant quelques heures, avec une solution alcoolique de benzoate de potasse, au réfrigérant ascendant, pour détruire le bromure de benzyle qu'il renferme; on chasse l'alcool et l'on précipite le résidu par l'eau; on purifie le précipité par distillation fractionnée, de manière à recueillir ce qui passe entre 179° et 184°. Beilstein conseille l'emploi d'une faible quantité d'iode dont la présence suffit pour empêcher la formation de toute trace de bromure de benzyle.

Ainsi préparé, le bromotoluène est soumis, pendant quelques heures, à l'action d'un mélange réfrigérant; entre 15 et 20°, il se dépose des cristaux rhombiques, incolores, brillants, fondant à 28°,5 et bouillant à 185°,2 (Hübner), à 28°,2 et à 184°,6, d'après Kœrner; sa densité est égale à 1,4 à la température de 30°.

Attaqué par l'iodure de méthyle et le sodium, il se transforme en paraxylène; soumis à l'oxydation, il fournit de l'acide parabromobenzoïque, oxydation qui s'effectue facilement au moyen du bichromate de potassium et de l'acide sulfurique étendu.

Il est très stable : la potasse, l'ammoniaque, l'acétate d'argent, l'éthylate de sodium, le cyanure de potassium n'ont pas d'action sur lui.

Le sodium réagit vivement sur une solution éthérée ou benzinique : il se forme du *diparacrésyle*, $C^{28}H^{14}$, en même temps qu'il se régénère du toluène, en quantité d'autant plus grande que l'action est plus énergique; l'amalgame de sodium et l'eau n'agissent que très lentement pour reproduire ce dernier carbure.

A froid, l'eau bromée le transforme en orthopara-dibromotoluène. L'acide sulfurique le convertit en deux acides sulfoconjugués isomères, et l'acide nitrique en deux dérivés nitrés isomériques, l'un solide, l'autre liquide (Wroblewsky, Kurbatow).

Les monobromotoluols possèdent un isomère, le bromure de benzyle.

Bromure de benzyle.

Formules { Équiv. . . . . . . $C^{14}H^7Br = C^{14}H^6(HBr)$
Atom. . . . . . . $C^7H^7Br = C^6H^5 - CH^2Br$.

Syn. : *Éther benzylbromhydrique*.

On le prépare en faisant réagir l'acide bromhydrique sur l'alcool benzylique, ou encore, en faisant arriver des vapeurs de brome dans des vapeurs de toluène.

C'est un liquide incolore, dont l'odeur aromatique n'est pas désagréable à froid,

mais dont les vapeurs sont irritantes. Il bout à 201-202°; son poids spécifique à 22° est égale à 1,438.

Il échange facilement son brome par double décomposition pour former des éthers benzyliques. Avec une solution alcoolique d'ammoniaque, il se comporte comme le chlorure de benzyle, car il fournit immédiatement de la tribenzylamine.

2°

DIBROMOTOLUÈNES.

Formules { Équiv. . . . . . . $C^{14}H^6Br^2 = C^{12}H^2Br^2 (C^2H^4)$
Atom . . . . $C^7H^6Br^2 = C^6H^3Br^2 - CH^3$.

On connaît six modifications isomériques répondant à la formule du dibromotoluol : l'orthoparadibromotoluène a été préparé par Fittig et les cinq autres par Wroblevsky.

On les obtient par l'action directe du brome sur le toluène, soit seul, soit en présence de l'iode, et au moyen des diazodérivés des produits de substitution de la toluidine; les uns sont liquides, les autres solides à la température ordinaire. Voici leur énumération.

1° *L'orthométadibromotoluène* (1 : 2 : 3; ou 1 : 2 : 5).

On le prépare simplement en ajoutant à de l'alcool, saturé de gaz nitreux, de l'orthotoluidine dibromée : la réaction a lieu à la température ordinaire, avec formation d'aldéhyde et de dibromotoluène, à peu près en quantité théorique.

Ce corps s'obtient encore lorsque l'on change successivement l'orthobromométatoluidine en nitrate, dérivé diazoïque et perbromure solide, que l'on décompose par l'alcool concentré.

Il cristallise en belles aiguilles, peu solubles dans l'alcool, fusibles à 42°,5 et bouillant à 239°.

2° *L'orthoparadibromotoluène* (1 : 2 : 4).

Après avoir abandonné, pendant quelques semaines, un mélange de brome et de toluène bromé brut, à la température ordinaire, on distille pour recueillir les portions qui passent au-dessus de 200°; elles laissent déposer des cristaux que l'on purifie dans l'alcool bouillant.

Longues aiguilles fusibles à 107°,5 et distillant sans décomposition à 245°; elles sont inattaquables par la potasse alcoolique, par un mélange d'acide sulfurique étendu et de bichromate de potassium.

3° *L'orthométadibromotoluène* (1 : 2 : 5 : ?)

Obtenu en chauffant doucement, avec une quantité calculée de brome, le métabromotoluène; on lave le produit avec une dissolution étendue de soude caustique et on le soumet à la distillation fractionnée, de manière à recueillir ce qui passe vers 236°.

On le prépare encore en transformant successivement la métabromo-orthotoluidine en nitrate, dérivé diazoïque, perbromure que l'on décompose par l'alcool concentré.

C'est un liquide incolore bouillant à 236°,5, ne se solidifiant pas à — 20°; sa densité à 19° est égale à 1,8127; son odeur se rapproche de celle des bromotoluènes.

Il ne s'oxyde pas sous l'influence du bichromate de potassium et de l'acide sulfurique étendu.

4° *Diorthodibromotoluène* (1 : 2 : 6).

On l'obtient en attaquant à une douce chaleur la dibromo-métatoluidine par de l'alcool saturé d'acide nitreux : l'azote se dégage, il se forme de l'aldéhyde et le corps cherché, que l'on précipite par l'eau et que l'on purifie par distillation.

Il se présente sous la forme d'un liquide incolore bouillant à 246°, ne se solidifiant pas à — 20°. Sa densité à 22° est égale à 1,812.

5° *Métaparadibromotoluène* (1 : 3 : 4).

On transforme le nitrate de métabromo-paratoluidine en perbromure, d'après la méthode de Griess, et l'on décompose ce dérivé par l'alcool absolu.

Liquide incolore bouillant à 238-239°, non solidifiable à — 20°, ayant pour densité 1,812 à 19°.

6° *Dimétadibromotoluène* (1 : 3 : 5).

On ajoute simplement, à la température ordinaire, de la dibromo-paratoluidine dans de l'alcool saturé de gaz nitreux. On peut également décomposer par l'eau le sulfate de dibromo-paratoluol.

Il cristallise dans l'alcool en longues aiguilles incolores, fusibles à 60° et distillant à 241°.

Les dibromotoluols possèdent un isomère, le dibromure de benzyle.

Voici un tableau, dressé par Nevile et Winther, qui indique les propriétés physiques de leurs principaux dérivés :

CH^3	Br.	Br.	Points de fusion.	Produits nitrés.	Produits amidés.	Acides dibromo-benzoïques.
1	2	5	Liquide.	87°,6 — 89. (Corps mononitré).	84° — 85°	151° — 153°
1	2	3	27°,4 — 27°,8	56°,5 — 57°.5 (Corps mononitré).	52° — 53°	146° — 148°
1	3	5	39°	157°,5 — 158° et 105°. (Corps dinitrés).	»	208° — 210°
1	3	4	Liquide.	86°,6 — 87°,5 (Corps mononitré).	97° — 98°	232° — 233°
1	2	4	Liquide.	80° — 81° (Corps mononitré).	»	168° — 170°
1	2	6	Liquide.	161°,6 — 162°,2 (Corps dinitré).	»	»

Dibromure de benzyle.

Formules { Équiv. . . . . $C^{12}H^{4}(C^{2}H^{2}Br^{2})$
{ Atom. . . . . $C^{6}H^{5}$-$CHBr^{2}$.

Syn. : *Bromure de benzylène.*

Pour le préparer, on ajoute peu à peu du perbromure de phosphore dans de l'essence d'amandes amères et on fait digérer le tout pendant quelque temps au bain-marie, en présence d'un excès de réactif. Il faut opérer avec précaution, car la réaction est très vive et le mélange peut même se carboniser en partie, s'il est fait brusquement.

Le produit est lavé avec une dissolution étendue de potasse, pour éliminer l'oxybromure, puis avec une solution concentrée de bisulfite de soude, qui s'empare de l'essence non attaquée; on le dessèche sur du chlorure de calcium et on le distille dans le vide, en ayant soin de rejeter les premières et les dernières portions (Lippmann et Michaelson).

Le dibromure de benzyle est un liquide très réfringent, incolore, mais que la lumière colore facilement en rouge. Il est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il ne peut être distillé sans décomposition à la pression ordinaire; sous une pression de 20^{mm} de mercure, il passe entre 130° et 140°.

Le sodium est sans action sur lui, à la température ordinaire; à chaud, vers 180°, la réaction est vive et il est bon de fractionner l'opération; les produits sont réunis, épuisés par l'éther; on chasse ce dernier par distillation et on ajoute de nouveau du sodium; on répète cette manipulation deux ou trois fois, jusqu'à ce que le métal ne soit plus attaqué.

Au commencement de l'opération, il se dégage des vapeurs volatiles bromées, qui attaquent fortement les yeux, sans doute du bromure de benzyle; il reste finalement une masse noirâtre, demi-liquide, que l'on distille au bain d'huile. On recueille d'abord un liquide qui bout à 110° et qui n'est autre chose que du toluène; distillé dans un courant de vapeur d'eau, le résidu laisse passer des gouttelettes huileuses qui se prennent en cristaux par le refroidissement, dernier corps qui possède la composition et les propriétés du dibenzyle, $C^{28}H^{14}$.

L'action du sodium sur le dibromure de benzyle est donc complexe, une partie du bromure subissant une décomposition profonde avec dégagement d'acide bromhydrique, que le métal transforme en bromure de sodium, avec dégagement d'hydrogène :

$$C^{14}H^{6}Br^{2} + Na^{2} + H^{2} = C^{14}H^{8} + 2NaBr.$$
$$2C^{14}H^{6}Br^{2} + 2Na^{2} + H^{2} = C^{14}H^{6}(C^{14}H^{8}) + 4NaBr.$$

3°

TRIBROMOTOLUÈNES.

Formules { Équiv. . . . . $C^{14}H^{5}Br^{3}$
{ Atom. . . . . $C^{7}H^{5}Br^{3}$.

Trois isomères répondent à ces formules :

1° *L'α-tribromotoluène* (1 : 2 : 6).

Il a été préparé par Wroblevsky en faisant passer des vapeurs de brome à travers une solution chlorhydrique d'orthotoluidine.

Il se forme, dans ce cas, un dérivé tribromé, qui cristallise en belles aiguilles fondant à 97° et qui se transforme en tribromotoluène par l'action de l'acide azoteux en solution alcoolique.

Purifié par cristallisation dans la benzine, le corps α est constitué par des aiguilles soyeuses, fusibles à 70°, bouillant sans décomposition à 290°. Son dérivé nitré, $C^{14}H^{4}(AzO^{4})Br^{3}$, peu soluble dans l'alcool, cristallise dans la benzine en belles lamelles fusibles à 215°.

2° Le *β-tribromotoluène* (1 : 3 : 4 : 5).

Pour obtenir ce corps, que l'on considère comme le dimétapara-tribromotoluène, on ajoute à la dibromo-paratoluidine de l'acide nitrique concentré et on dirige, dans la masse fortement refroidie, un courant de gaz nitreux ; le tout étant devenu liquide, on ajoute avec précaution, d'abord de l'acide sulfurique étendu et refroidi, puis de l'éther : il se précipite du sulfate de dimétabromo-diazoparatoluol que l'on transforme en perbromure au moyen du bromure de sodium, de l'eau et du brome ; il ne reste plus qu'à décomposer ce perbromure par l'alcool :

$$C^{14}H^{5}Br^{2}Az^{2}Br^{3} + C^{4}H^{6}O^{2} = C^{14}H^{5}Br^{3} + C^{4}H^{4}O^{2} + 2HBr + Az^{2}.$$

Le dérivé β est un liquide qui bout vers 200° et qui ne se solidifie pas à — 20°. Il est insoluble dans l'eau, facilement soluble dans l'alcool (Wroblevsky).

3° Le *γ-tribromotoluène.*

Il a été obtenu synthétiquement par Pfankuch[1] en distillant un mélange d'acétate de potassium et de tribromo-phénate de potassium :

$$C^{4}H^{3}KO^{4} + C^{12}H^{2}Br^{3}KO^{2} = C^{14}H^{5}Br^{3} + C^{2}K^{2}O^{6}.$$

Il cristallise en petites aiguilles blanches, fusibles à 250°, peu solubles dans l'éther, facilement solubles dans l'alcool bouillant.

4°

TÉTRABROMOTOLUÈNES ET PENTABROMOTOLUÈNE.

Nevile et Winther[2] ont donné la description de six tribromotoluènes, de trois tétrabromotoluènes, préparés d'une façon analogue, et du pentabromotoluène. Suivant ces auteurs, voici les points de fusion de ces corps et ceux de leurs dérivés nitrés :

1. Bulletin de la Soc. chim., t. XVIII, p. 497; 1872.
2. *Deutsch chemische Gesellschaft.*

1	2	3	4	5	6	Points de fusion des bromotoluènes.	Points de fusion des dérivés nitrés.
CH^3	Br	Br	Br	»	»	44°,4—44°,7	106°—107°
CH^3	Br	Br	»	Ar	»	52° — 53°	95°
CH^3	Br	Br	»		Br	58°—59°	91°—91°,4
CH^3	Br	»	Br	Br	»	111°,2—112°	»
CH^3	Br	»	Br	»	Br	66°	217°-220° (comp. dinitré)
CH^3	»	Br	Br	Br	»	88°—89°	»
CH^3	Br	Br	Br	Br	»	111°—111°,5	212°
CH^3	Br	Br	Br	»	Br	106°,8—108°	215°—216°
CH^3	Br	Br	»	Br	Br	116°—117°	213°
CH^3	Br	Br	Br	Br	Br	283°—285°	»

Le *pentabromotoluène*, $C^{14}H^3Br^5$, se prépare facilement par la méthode de Gustavson : on ajoute peu à peu dans du brome sec et refroidi à zéro, 20 grammes par exemple, 5 à 6 milligr. d'aluminium ou une quantité correspondante de bromure d'aluminium, puis on ajoute goutte à goutte, dans le soluté, les 3/4 du toluène qu'exige l'équation suivante :

$$C^{14}H^8 + 8Br^2 = 8HBr + C^{14}Br^8.$$

Une partie du brome échappe à la réaction et tout l'hydrogène du noyau benzinique est remplacé par du brome :

$$\left.\begin{matrix} C^{12}H^5 \\ C^2H^3 \end{matrix}\right\} + 5Br^2 = 5HBr + \left\{\begin{matrix} C^{12}Br^5 \\ C^2H^3 \end{matrix}\right.$$

En somme, il faut employer les réactifs dans les proportions de $C^{14}H^8$ à $5Br^2$, en ayant soin de prendre un léger excès de brome.

L'action est si nette que l'on peut appliquer ce procédé à la préparation de l'acide bromhydrique sec.

Cristallisé dans la benzine, où il est facilement soluble, le toluène pentabromé se présente sous la forme de longues aiguilles fusibles à 282°-283° (Gustavson), à 283-285° (Nevile et Winther).

DÉRIVÉS IODÉS DU TOLUÈNE.

L'action de l'iode sur le toluène a été étudiée par M. Schützenberger. Chauffé en vase clos, avec le quart de son poids d'iode, à la température de 250°, ce carbure donne lieu à des produits complexes non iodés, savoir :

1° A de la benzine et à du xylène, ou du moins à un carbure bouillant vers 140° ;

2° A un carbure huileux, incolore, distillant vers 275°, identique avec le benzyltoluène de Zincke ;

3° A un carbure solide, rouge, encore moins hydrogéné que le précédent et répondant à la formule $2n(2C^{14}H^8\text{-}H^6)$.

Pour obtenir les dérivés iodés du toluène, il faut recourir à des méthodes indirectes. C'est ce qui a été fait par Beilstein et Kuhlberg, Kœrner, Kékulé, Wroblevsky pour préparer des dérivés monoiodés, ainsi que des corps renfermant à la fois de l'iode, du brome ou du chlore.

1°

MONOIODOTOLUÈNES

Formules { Équiv. . . . . $C^{14}H^7I = C^{12}H^5I(C^2H^4)$
Atom. . . . . $C^7H^7I = C^6H^4I\text{-}CH^3$.

Les toluènes monoiodés sont connus sous les trois modifications *ortho*, *para* et *méta*.

1° *Orthoiodotoluène* (1 : 2). — Il a été préparé par Beilstein et Kuhlberg en décomposant par l'acide iodhydrique le sulfate de diazo-orthotoluol; on le distille dans un courant de vapeur d'eau et on achève sa purification par distillation fractionnée.

A l'état de pureté, c'est un liquide incolore, bouillant à 205°,5, ayant pour densité 1,697 à 20°; il ne se solidifie pas à — 14°.

Il paraît susceptible de former avec l'acide nitrique 2 dérivés nitrés, dont l'un est sous forme de fines aiguilles jaunâtres, fusibles à 98-99°.

L'acide chromique l'attaque sans donner de produit d'oxydation régulier. Suivant Kœrner, un mélange de bichromate de potassium et d'acide sulfurique étendu fournit un acide iodobenzoïque, fusible à 172°,5; ce dernier corps, fondu avec de la potasse, se convertit en acide oxybenzoïque, correspondant à l'hydroquinon et à l'acide nitrobenzoïque (Kœrner).

D'après Kékulé, l'ortho-iodotoluène, oxydé par l'acide nitrique, donne un acide orthoiodobenzoïque fusible à 156-157°, que la potasse fondante change en acide salicylique; en outre, il peut être converti en acide orthotoluique fusible à 102°,5.

2° *Méta-iodotoluène* (1 : 3). — On le prépare, comme le précédent, au moyen du sulfate de diazo-métatoluol et de l'hydrogène.

Liquide incolore, bouillant à 204°, ayant pour densité 1,698 à 20°.

Le chromate de potassium et l'acide sulfurique étendu l'attaquent profondément, sans former d'acide méta-iodobenzoïque (Beilstein et Kuhlberg).

3° *Paraiodotoluène* (1 : 4). — Il a été obtenu par Kœrner en attaquant le sulfate de diazo-paratoluol au moyen de l'acide iodhydrique[1]; par Dreher et Otto, au moyen de l'iode et du diparacrésyle-mercure :

$$\left.\begin{matrix} C^{14}H^7 \\ C^{14}H^7 \end{matrix}\right\} Hg^2 + I^2 = C^{14}H^7IHg^2 + C^{14}H^5I(C^2H^4).$$

Il cristallise en lames incolores, fusibles à 35°, bouillant à 211°,5; son odeur est aromatique et rappelle celle de la menthe. Il est insoluble dans l'eau, plus soluble dans la benzine que dans l'alcool.

1. Bull. Soc. chim., t. X, p. 469.

Oxydé par le bichromate de potassium et l'acide sulfurique étendu, il se change en acide para-iodobenzoïque.

Lorsqu'on le dissout dans le chloroforme, et qu'on y ajoute peu à peu de l'anhydride sulfurique en solution chloroformique, on obtient un produit brun qui est formé par deux acides para-iodocrésylsulfureux isomériques, que l'on peut séparer au moyen des sels de baryum (Glassner).

L'acide nitrique fumant fournit un mélange de dérivés nitrés dont on a pu isoler à l'état de pureté le *para-iododinitrotoluène*, corps très soluble dans l'alcool, cristallisant en aiguilles ou en lamelles incolores, fusibles à 188-189° (Glassner).

2°

TOLUÈNES BROMOIODÉS.

Formules { Équiv. . . . . $C^{14}H^6BrI = C^{12}H^4BrI(C^2H^2)$
Atom. . . . . $C^7H^6BrI = C^6H^3BrI - CH^3$.

Wroblevsky a donné la description de deux corps qui répondent à la formule d'un monobromo-iodotoluène :

1° Le *métabromo-orthoiodotoluène*. — Préparé en traitant par l'acide iodhydrique le sulfate de métabromo-diazo-orthotoluol.

Liquide incolore qui bout vers 260° et dont la densité est égale à 2,139, à la température de 18°.

2° Le *métabromo-paraiodotoluol*. — S'obtient comme le précédent au moyen de l'acide iodhydrique et du sulfate de métabromo-diazoparatoluol.

Liquide incolore, bouillant à 265°, ayant pour densité 2,044 à 20°.

Wroblevsky a en outre obtenu les deux dérivés bromoiodés suivants :

Le *dimétadibromo-paraiodotoluol*, $C^{14}H^5Br^2I$.

Préparé en faisant réagir l'acide iodhydrique sur le sulfate de dimétadibromo-diazoparatoluol.

Aiguilles fusibles à 86°, entrant en ébullition à 270°.

Le *dimétadibromo-orthoparadiiodotoluène*, $C^{14}H^4Br^2I^2$.

Pour le préparer, on réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique le dérivé nitré du corps précédent, ce qui fournit un composé amidé que l'on transforme en dérivé diazoïque, ce dernier étant enfin soumis à l'action de l'acide iodhydrique.

Prismes peu solubles dans l'alcool, fusibles à 68° et pouvant se volatiliser dans un courant de vapeur d'eau.

3°

TOLUÈNES CHLOROIODÉS.

Formules { Équiv. . . . . $C^{14}H^6ClI = C^{12}H^2ClI(C^2H^4)$
Atom. . . . . $C^7H^6ClI = C^6H^3ClI - CH^3$.

1° *α-chloroiodotoluène*. — On l'obtient au moyen de la chloro-orthotoluidine de Beilstein et Kuhlberg : il suffit de décomposer le sulfate diazoïque de cette base par l'acide iodhydrique.

Liquide bouillant vers 240°, ayant pour densité 1,702 à 19°.

2° *β-chloro-iodotoluène.* — Il se prépare facilement en prenant pour point de départ la chlorotoluidine fusible à 84°. On transforme cette base en sulfate de chlorodiazotoluol que l'on attaque par l'acide iodhydrique; on purifie le produit de la réaction au moyen d'une solution alcaline et on distille dans un courant de vapeur d'eau.

Liquide incolore, se solidifiant à + 10° et bouillant sans altération à 240°; sa densité à 19°,5 est égale à 1,77 (Wroblevsky).

γ-chloro-iodotoluène. — On l'obtient, comme le précédent, au moyen du dérivé diazoïque de la chlorotoluidine liquide, bouillant à 238°.

Liquide incolore qui distille à 242-243° et qui ne se solidifie pas à — 14°; sa densité est 1,76 à 17° (Wroblevsky).

DÉRIVÉS NITRÉS DU TOLUÈNE.

Historique.

Un nitrotoluène a été obtenu par Deville, en 1841, sous forme d'un liquide incolore, à odeur d'essence d'amandes amères. En 1865, Jaworsky a fait connaître un mononitrotoluène solide qu'il a considéré comme le précédent à l'état de pureté; un peu plus tard, Kékulé arriva à la même conclusion, mais il méconnut la nature du produit liquide qui accompagne le corps cristallisé, produit liquide qu'il considéra comme de la nitrobenzine.

En 1869, Rosenstiehl démontra que cette partie liquide constitue un nitrotoluène isomérique, correspondant à l'orthonitrotoluidine; enfin, dans la même année, Beilstein et Kuhlberg ont découvert une troisième modification, le métabromotoluène.

Un dinitrotoluène a été également préparé par Deville en 1841 ; deux modifications isomériques ont été décrites depuis par Rosenstiehl, Beilstein et Kuhlberg; enfin, on connaît un trinitrotoluène.

Quant aux produits de réduction des nitrotoluènes, leur étude a été faite par Werigo et Jaworsky, puis par Barsilowsky. Ces savants ont démontré que les corps réducteurs, comme le sulfhydrate d'ammoniaque, le zinc, l'étain et l'acide chlorhydrique, le fer et l'acide acétique, les transforment en toluidines ; que l'amalgame de sodium, avec des solutions alcooliques, fournit des produits de réduction moins avancés qui appartiennent aux corps azoïques et dont la nature est en tout point analogue à celle des corps azoïques dérivés de la benzine. C'est ainsi que l'on a obtenu l'azotoluol, l'azoxytoluol, l'hydrazotoluol, la toluidine. Le genre d'isomérie des trois nitrotoluènes se retrouve d'ailleurs dans les corps azoïques isomériques dérivés du toluène, etc.

1°

MONONITROTOLUÈNES.

Formules { Équiv. . . . . $C^{14}H^7(AzO^4) = C^{12}H^5(AzO^4)(C^2H^4)$
Atom. . . . . $C^6H^4(AzO^2) - CH^3$.

1° *Orthonitrotoluène* (1 : 2). — Il a été préparé à l'état de pureté par Beilstein et Kuhlberg en décomposant, par l'alcool absolu, le sulfate du dérivé diazoïque correspondant à l'orthonitroparatoluidine ou à l'orthonitrométatoluidine, méthode détournée et assez pénible.

Il se forme encore lorsque l'on attaque, suivant le procédé de Deville, le toluène par l'acide nitrique fumant; il se produit, dans ce cas, un mélange d'ortho et de paranitrotoluène, en proportions variables, suivant les conditions de l'expérience. Quelle que soit la méthode employée, la séparation de ces deux corps ne peut être effectuée d'une façon complète : soit par distillation fractionnée, soit par l'action du froid, soit par oxydation, on obtient toujours un orthotoluène mononitré qui renferme 9 à 10 pour 100 de nitroparatoluène (Rosenstiehl).

L'orthonitrotoluène se présente sous la forme d'un liquide jaune clair, très réfringent, bouillant à 219° (Rosenstiehl), à 222°,5 (Beilstein et Kuhlberg). Il ne se solidifie pas dans un mélange réfrigérant ordinaire; sa densité de 23°,5 est égale à 1,163; son odeur rappelle celle des amandes amères.

L'acide chromique et l'acide sulfurique étendu l'attaquent sans donner lieu à un produit d'oxydation défini.

Les agents réducteurs le transforment en orthotoluidine; avec l'étain et l'acide chlorhydrique, on obtient en outre une chloro-orthotoluidine. L'amalgame de sodium est moins énergique : il se forme de l'azoxy-orthotoluol et de l'azo-orthotoluol.

L'acide nitrique le convertit en orthoparadinitrotoluène; dans cette réaction, il paraît se former un dinitrotoluène liquide isomérique (Rosenstiehl). L'acide sulfurique fournit un acide orthonitrocrésylsulfureux.

Avec le brome et le chlore, à haute température, Wachendorff a préparé deux dérivés répondant aux formules suivantes :

$$C^{14}H^5Cl^2(AzO^4),\ C^{14}H^5Br^2(AzO^4).$$

Le dérivé bromé a été étudié récemment par Grieff; il l'a obtenu en faisant réagir le brome sur le toluène orthonitré, chauffé à 170°. On obtient ainsi un corps fondant à 225°, identique avec celui de Wachendorff; mais ce dérivé dibromé est isomère avec le véritable toluène orthonitré dibromé; c'est l'acide ortho-amidobenzoïque dibromé; car, lorsqu'on le réduit par l'amalgame de sodium, il fournit l'acide ortho-amidobenzoïque fusible à 145°, corps que l'acide nitreux transforme en acide salicylique et qui donne, en présence de la chaux, de l'aniline à la distillation.

Cet acide ortho-amidobenzoïque dibromé paraît identique avec l'acide fusible à 250°, que Hübner a obtenu par la réduction du dérivé nitré de l'acide paramétadibromobenzoïque. Ce serait donc l'acide *paraméta-dibromobenzoïque*.

2° *Métanitrotoluène* (1 : 3). — Il a été découvert par Beilstein et Kuhlberg en

décomposant par l'alcool le sulfate de métanitro-diazoparatoluol ou de métanitro-diazo-orthotoluol ; les deux toluidines *para* et *ortho* fournissant le même corps, on peut employer un mélange de ces deux bases que l'on transforme, par l'acide acétique bouillant et cristallisable, en acéto-toluide; ce dernier corps est soumis à l'action de l'acide nitrique, d'une densité égale à 1,475. Lorsque la réaction est terminée, on précipite. à froid, l'acéto-toluide nitrée; celle-ci, purifiée par cristallisation, est décomposée par la potasse alcoolique ou simplement par l'acide sulfurique étendu; elle fournit un mélange de para et d'orthotoluidines nitrées. Ce mélange est transformé en sulfate de métanitro-diazotoluol, que l'on décompose à chaud par l'alcool absolu.

Ainsi préparé, le métanitrotoluène est un liquide qui bout à 230°,5, et qui se concrète en cristaux à + 16°. Sa densité à 22° est égale à 1,168.

Oxydé par le bichromate de potassium et l'acide sulfurique étendu, il se change en acide métanitrobenzoïque.

L'acide nitrique le transforme en dérivé dinitré fondant à 60°, et l'acide sulfurique en acide métanitrocrésylsulfureux. Enfin, par réduction, il reproduit la métanitrotoluidine.

3° *Paranitrotoluène* (1 : 4). — Pour le préparer, on introduit avec précaution du toluène dans 3 ou 4 p. d'acide nitrique d'une densité de 1,5 environ. L'action est énergique ; au bout de quelques heures, l'eau précipite une huile qui renferme la moitié de son poids de paranitrotoluène. Soumis à plusieurs distillations fractionnées, ce produit donne, au-dessus de 225°, un liquide qui laisse déposer par refroidissement des cristaux que l'on purifie à la trompe et par compression, et que l'on fait cristalliser dans l'alcool, puis dans l'éther. C'est le *nitrotoluène solide* de Jaworsky.

Cristallisé dans l'éther, il se présente sous la forme de volumineux cristaux prismatiques, bien développés, incolores, brillants, fondant à 54° (Jaworsky), à 52° (Rosenstiehl), à 51°,3 (Mills). Il bout vers 236° (Beilstein et Kuhlberg) ; son odeur rappelle à la fois celle de l'anis et celle de l'essence d'amandes amères.

Il est à peu près insoluble dans l'eau, à laquelle il communique cependant son odeur; l'alcool, l'éther, les huiles de pétrole le dissolvent aisément.

Les corps oxydants le transforment en acide paranitrobenzoïque. Les réducteurs, l'étain et l'acide chlorhydrique, par exemple, le changent en paratoluidine ; l'amalgame de sodium et l'eau, en azo et azoxy-paratoluol; le mélange nitro-sulfurique, en orthopara-dinitrotoluène, fusible à 70°,5, identique à celui que l'on obtient avec l'orthonitrotoluène.

2°

DINITROTOLUÈNES.

Formules { Équiv. . . . . $C^{14}H^{6}(AzO^{4})^{2} = C^{12}H^{4}(AzO^{4})^{2}(C^{2}H^{4})$
Atom.. . . . . $C^{7}H^{6}(AzO^{2})^{2} = C^{6}H^{3}(AzO^{2})^{2}\text{-}CH^{3}$.

On connaît trois corps répondant à cette composition, savoir :

1° *α-Orthoparadinitrotoluène* (1 : 2 : 4). — Il a été obtenu en 1841 par Deville, en attaquant le toluène par un mélange d'acide nitrique fumant et d'acide sulfurique.

On l'a aussi préparé au moyen de l'ortho ou du paranitrotoluène et de l'acide azotique au maximum de concentration, à la température de l'ébullition, ou mieux, sous l'influence d'une douce chaleur, à l'aide du mélange nitrosulfurique.

Dans tous les cas, le produit de la réaction est précipité par l'eau; ce précipité est lavé à l'eau alcaline, à l'eau pure, et finalement purifié par cristallisation dans l'alcool.

Il se présente sous la forme de cristaux longuement aiguillés, appartenant au système prismatique rectangulaire droit, susceptibles de se réunir en groupes élégants, lorsqu'ils se déposent lentement de leur solution alcoolique.

Il fond à 71° (Deville), à 70° (Rosenstiehl), à 69°,2 (Mills). Vers 230°, il passe à la distillation, mais en se décomposant partiellement.

Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, les huiles de pétrole, le sulfure de carbone; ce dernier véhicule en prend 2 p. 188, à la température de 17°.

Avec une solution concentrée de potasse caustique, il donne une dissolution qui fournit par les acides un précipité rouge brun, analogue à celui que l'on obtient dans les mêmes circonstances avec les toluènes mononitrés.

Le sulfhydrate d'ammoniaque le ramène à l'état de toluidine nitrée (Cahours), plus exactement à l'état d'orthonitro-paratoluidine (Beilstein et Kuhlberg). Les réducteurs plus énergiques, comme l'étain et l'acide chlorhydrique, le fer et l'acide acétique, éliminent les deux groupes nitrés pour engendrer une crésylène-diamine fondant à 99° (Hofmann).

L'acide nitrique fumant le dissout simplement (Deville). Toutefois, à chaud, et par une action très prolongée, il se forme de l'acide orthoparadinitrobenzoïque, fusible à 179° (Tieman et Judson). Avec le mélange nitrosulfurique, et à l'ébullition, on obtient du trinitrotoluène.

2° β-*dinitrotoluène* (1 : 2; ?). — D'après Rosenstiehl, il prend naissance, en même temps que la modification α, lorsque l'on attaque à chaud l'orthonitrotoluène par l'acide nitrique fumant.

C'est un liquide incolore, d'une odeur faible de nitrobenzine; il bout vers 286°, mais en même temps il s'altère partiellement.

Le sulfhydrate d'ammoniaque le transforme en une orthonitrotoluidine (Limpricht et Cunerth.)

3° γ-*dinitrotoluidine* (1 : 3; ?). — Il a été préparé en agitant pendant quelque temps le métanitrotoluène avec de l'acide nitrique fumant.

Il cristallise en fines aiguilles incolores, fondant à 60°. Il possède exactement, dans le sulfure de carbone, la même solubilité que la variété α.

L'acide nitrique fumant, additionné d'acide sulfurique, le transforme en trinitrotoluène (Beilstein et Kulhberg).

3°

TRINITROTOLUÈNE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{14}H^5(AzO^4)^3 = C^{12}H(AzO^4)^3(C^2H^4)$
Atom. . . . . $C^7H^5(AzO^2)^3 = C^6H^2(AzO^2)^3\text{-}CH^3$.

Le trinitrotoluène a été préparé en attaquant à l'ébullition le dinitrotoluène-α

par un mélange d'acide azotique concentré et d'acide sulfurique fumant; il faut maintenir le mélange en ébullition pendant plusieurs jours. Lorsque la réaction semble terminée, on précipite par l'eau, et on purifie le dépôt par cristallisation dans l'alcool.

Il se présente sous forme d'aiguilles incolores, fusibles à 82°; à 79-80° (Mills). Il est facilement soluble dans l'éther et dans l'alcool bouillant.

Le sulfhydrate d'ammoniaque le change successivement en dinitrotoluidine et en nitrocrésylène-diamène (Tiemann).

Par une ébullition très prolongée avec l'acide nitrique fumant, il finit par s'oxyder et se transformer en acide trinitrobenzoïque, fusible à 190° (Tiemann et Judson).

D'après Kuhlberg et Beilstein, le γ-dinitrotoluène donne un dérivé trinitré, qui paraît identique avec le précédent, lorsqu'on l'attaque par le mélange nitrosulfurique.

A côté des corps qui viennent d'être décrits viennent se placer des corps nitrés qui renferment du brome, du chlore, de l'iode dans leurs molécules. Ils ont été obtenus par Wroblevsky et Kurbatow, Grete, Heynemann, Beilstein et Kuhlberg, Wachendorff, Glassner, Engelbrech.

TOLUÈNES BROMONITRÉS.

1° *Monobromo-mononitrotoluènes.*

Formules { Équiv. . . . . . $C^{14}H^6Br(AzO^4) = C^{12}H^2Br(AzO^4)(C^2H^4)$
Atom . . . . . . $C^7H^6Br(AzO^2) = C^6H^3Br(AzO^2)-CH^3$.

On en connaît plusieurs qui ont été désignés sous les dénominations de α-β-γ et δ-bromonitrotoluols.

Le *bromonitrotoluol-α* (1 : 2 : 4)[1] prend naissance, en même temps que l'isomère β, lorsque l'on attaque le parabromotoluène par l'acide nitrique fumant. Le produit de la réaction se prend en masse dans un mélange réfrigérant; on le comprime et on le purifie par cristallisation dans l'alcool bouillant, le corps β restant dans les eaux mères (Wroblevsky et Kurbatow).

On l'obtient également, et cette fois seul, en décomposant par l'acide bromhydrique le sulfate d'orthonitrodiazoparatoluol, dérivant de la paratoluidine orthonitrée (Heynemann); il avait été préparé auparavant, à l'état impur, par Wallach et par Kœrner.

Belles aiguilles incolores, fusibles à 45°, bouillant à 256°,5, facilement solubles dans l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone.

Le *bromonitrotoluol-β* (1 : 3 : 4) a été obtenu à l'état de pureté en décomposant par l'alcool le perbromure de métanitrodiazoparatoluol.

Fines aiguilles jaunâtres, fusibles à 35°,5 (Beilstein et Kuhlberg).

Le *bromonitrotoluol-γ* se prépare au moyen du métabromotoluène et de l'acide nitrique.

1. La position CH^3 étant représentée par (1); Br par (4); AzO^2 par (2).

Gros cristaux rhombiques, fusibles à 55°, distillant à 267°.

Le *bromonitrotoluol-δ* s'obtient en faisant agir successivement le brome et l'acide nitrique sur l'acéto-paratoluide, ce qui donne l'acétonitrobromoparatoluide fondant à 210°,5, Ce dérivé donne à l'ébullition, avec une lessive de soude, une bromonitrotoluidine fusible à 64°,5, que l'on traite par l'acide nitreux, puis par l'alcool.

Prismes incolores, brillants, fusibles à 86°, distillant à 269-270° transformables par l'étain et l'acide chlorhydrique en métabromo-métatoluidine (Wroblevsky).

2° *Monobromo-dinitrotoluène.*

Formules { Équiv. . . . . $C^{14}H^5Br(AzO^4)^2 = C^{12}HBr(AzO^4)^2(C^2H^4)$
Atom. . . . . $C^7H^5Br(AzO^2)^2 = C^6H^2Br(AzO^2)^2 - CH^3$.

Il a été préparé par Grete en attaquant le métabromotoluène par un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique.

Il cristallise dans l'alcool en aiguilles prismatiques, fusibles à 103-104°. Les corps réducteurs le transforment en une métabromocrésylène-diamine fondant à 107°.

3° *Dibromo-mononitrotoluènes.*

Formules { Équiv. . . . . $C^{14}H^5Br^2(AzO^4) = C^{12}HBr^2(AzO^4)(C^2H^4)$
Atom. . . . . $C^7H^5Br^2(AzO^2) = C^6H^2Br^2(AzO^2) - CH^3$.

On a décrit 6 corps répondant à ces formules; les 5 premiers par Wroblevsky, le 6ᵉ par Wachendorff. Leurs formules rationnelles sont mal connues. Comme les précédents, on les a désignés par les lettres α-β-γ-δ-ε-ζ.

α-Belles aiguilles, fusibles à 54°, peu solubles dans l'alcool.

β-Aiguilles fusibles à 87°, que l'étain et l'acide chlorhydrique transforment en orthométadibromotoluidine fondant à 83°.

γ-Beaux prismes solubles dans la benzine, fusibles à 79°.

δ-Aiguilles fusibles à 86°,5, dont le dérivé nitré est converti par les corps réducteurs en métaparadibromotoluidine fondant à 95°.

ζ-Cette dernière modification a été découverte par Wachendorff en chauffant à 100°, en vase clos, l'orthonitrotoluène avec du brome; on purifie le produit de la réaction dans l'alcool bouillant.

Aiguilles incolores, fusibles à 225°,5 et se sublimant à une température plus élevée en belles aiguilles brillantes, solubles dans l'alcool et dans l'éther. Les solutions alcalines aqueuses dissolvent ce corps et le soluté est précipité par les acides.

4° *Tribromo-nitrotoluène.*

Formules { Équiv. . . . . . . $C^{14}H^4Br^3(AzO^4) = C^{12}Br^3(AzO^4)(C^2H^4)$
Atom. . . . . . . $C^7H^4Br^3(AzO^2) = C^6HBr^3(AzO^2) - CH^3$.

Le seul corps connu, répondant à cette formule, est le dérivé préparé par Wroblevsky en attaquant le tribromotoluène, fusible à 70°, par l'acide nitrique fumant.

Il est fort peu soluble dans l'alcool, très soluble dans la benzine, qui le dépose sous forme de cristaux lamelleux, fusibles à 215°.

TOLUÈNES CHLORONITRÉS.

1° *Monochloro-mononitrotoluènes.*

Formules { Équiv. . . . . $C^{14}H^6Cl(AzO^4) = C^{12}H^2Cl(AzO^4)(C^2H^4)$.
Atom. . . . . $C^7H^6Cl(AzO^2) = C^6H^3Cl(AzO^2)-CH^3$.

On connaît 4 isomères répondant à cette formule, savoir :

1° Le *métachloro-paranitrotoluène* (1 : 3 : 4). — Il a été obtenu par Wachendorff en traitant le paranitrotoluène par le perchlorure d'antimoine.

Longs cristaux brillants, fusibles à 64°,5, légèrement solubles dans l'eau bouillante, très solubles dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique.

Le permanganate de potassium le transforme en acide paranitro-métachlorobenzoïque.

2° Le *métachloro-nitrotoluène.* — Se forme par l'action de l'acide nitrique fumant sur le métachlorotoluène.

Liquide bouillant à 249°, ne se solidifiant pas dans un mélange réfrigérant ; sa densité à 20° est égale à 1,3 (Wroblevsky).

3° Le *parachloro-orthonitrotoluène.* — (1 : 2 : 4). — Préparé par Kuhlberg et Beilstein en précipitant une solution de nitrate d'ortho-diazoparatoluol par le chlorure de platine et en distillant le précipité, lavé et desséché, avec 10 à 12 fois son poids de carbonate de soude ou de sable fin. Le produit brut est distillé de nouveau avec la vapeur d'eau, puis cristallisé dans l'alcool.

Longues aiguilles brillantes, fusibles à 38°. Il n'est pas attaqué par un mélange d'acide sulfurique étendu et de bichromate de potassium, même après trois jours d'ébullition.

Le parachloro-orthonitrotoluène se forme encore dans la nitration du parachlorotoluène, mais il est alors accompagné de la modification suivante.

4° *Parachloro-métanitrotoluène.*

Il se forme, ainsi que le précédent, lorsque l'on nitre le parachlorotoluène. Il paraît fondre vers 8-9° ; il donne une amine moins fusible que son isomère (Engelbrecht).

2° *Dichloro-nitrotoluène.*

Formules { Équiv. . . . . $C^{14}H^5Cl^2(AzO^4) = C^6HCl^2(AzO^4)(C^2H^4)$
Atom. . . . . $C^7H^5Cl^2(AzO^2) = C^6H^2Cl^2(AzO^2)-CH^3$.

On ne connaît qu'un seul dérivé ayant cette composition.

Il a été obtenu par Wroblevsky et Pirogow en attaquant par l'acide nitrique fumant le toluène bichloré, bouillant à 195°-200°.

C'est un liquide incolore, qui bout à 274° et qui se solidifie facilement par le froid, pour fondre de nouveau à la température ordinaire. A l'état liquide, sa densité est égale à 1,455 à 17°. Il est soluble dans l'alcool et dans l'éther.

TOLUÈNES IODO-NITRÉS.

1° *Monoiodo-mononitrotoluènes.*

Formules { Équiv. . . . . . $C^{14}H^{6}I(AzO^{4}) = C^{6}H^{3}I(AzO^{4})(C^{2}H^{4})$
Atom. . . . . . $C^{7}H^{6}I(AzO^{2}) = C^{6}H^{3}I(AzO^{2})\text{-}CH^{3}$.

Quatre corps possèdent cette composition : α-β-γ-δ. Leurs formules rationnelles sont mal connues.

1° α - S'obtient en dissolvant l'ortho-iodotoluène dans de l'acide nitrique fumant et en précipitant la dissolution par l'eau.

Cristallisé dans l'alcool, il se présente sous la forme d'aiguilles microscopiques, fusibles à 103,°5, assez solubles dans l'alcool bouillant (Beilstein et Kuhlberg).

2° β - Obtenu par les mêmes savants en nitrant le métaiodotoluène.

Petites aiguilles fusibles à 108,°5.

3° γ - Préparé en décomposant par l'acide iodhydrique le sulfate d'orthonitro-diazoparatoluol. Comme l'action est énergique, il ne faut ajouter que lentement l'hydracide en solution aqueuse et refroidir le mélange.

Cristaux fusibles à 60°,5-61°, distillant vers 286° et se décomposant partiellement, facilement solubles dans l'éther et dans le sulfure de carbone. Heynemann considère ce corps comme du paraiodo-orthonitrotoluène (1 : 2 : 4).

4° δ - Préparé par Beilstein et Kuhlberg en décomposant par l'acide iodhydrique le sulfate de métanitro-diazoparatoluol.

Aiguilles jaunes, aplaties, fusibles à 55°,5, difficilement volatilisables avec la vapeur d'eau, facilement solubles dans l'alcool bouillant, très solubles dans le sulfure de carbone.

2° *Paraiodo-dinitrotoluène.*

Formules { Équiv. . . . . $C^{14}H^{5}I(AzO^{4})^{2} = C^{12}H\,(AzO^{4})^{2}I(C^{2}H^{4})$
Atom. . . . . $C^{7}H^{5}I(AzO^{2})^{2} = C^{6}H^{2}(AzO^{2})^{2}I\text{-}CH^{3}$.

Obtenu par Glassner en attaquant par l'acide nitrique fumant le paraiodotoluène. Il se forme dans ce cas un mélange de corps nitrés, dont on peut isoler le corps dérivé dinitré sous forme de cristaux incolores, fusibles à 137°,5.

TOLUÈNES BROMO-IODO-NITRÉS.

Leurs formules rationnelles sont imparfaitement connues. On a décrit les corps suivants :

1° Le *métabromo-orthoiodonitrotoluène*, $C^{14}H^{6}BrI(AzO^{4})$; en atomes,

$C^{7}H^{5}BrI(AzO^{2})$.

Préparé par Wroblevsky en nitrant le métabromo-orthoiodotoluène.

Beaux prismes, fusibles à 86°, très solubles dans l'alcool.

Il possède un isomère, le *métabromo-paraiodotoluène*, qui se présente sous forme de belles aiguilles, fusibles à 118°, solubles dans l'alcool.

2° Le *dibromo-monoiodo-mononitrotoluène*, $C^{14}H^{4}Br^{2}I(AzO^{4})$; en atomes,

$$C^{7}H^{4}Br^{2}I(AzO^{2}).$$

Pour l'obtenir, on attaque le dinitrobromo-para-iodotoluène par l'acide nitrique fumant et on distille ensuite le produit nitré avec de la vapeur d'eau.

Il cristallise dans l'acide acétique en grandes aiguilles aplaties, fusibles à 69°. Un mélange d'étain et d'acide chlorhydrique le change en orthotoluidine dibromée (Wroblevsky).

3° Le *dibromo-diiodo-mononitrotoluène*, $C^{14}H^{3}Br^{2}I^{2}(AzO^{4})$; en atomes,

$$C^{7}H^{3}Br^{2}I^{2}(AzO^{2}).$$

Obtenu par Wroblevsky au moyen de l'acide nitrique fumant et du dibromo-diiodotoluène. On précipite le produit de la réaction par l'eau ; on distille le précipité dans un courant de vapeur d'eau et on le purifie dans l'alcool bouillant.

Cristaux tabulaires, fusibles à 129°, que les corps réducteurs transforment en orthotoluidine dibromo-diiodée.

DÉRIVÉS SULFURIQUES DU TOLUÈNE.

L'action de l'acide sulfurique fumant sur le toluène a été signalée pour la première fois en 1841 par H.-Sainte-Claire Deville. Ce savant a obtenu deux produits cristallisés : l'un, analogue à la sulfobenzide, la *sulfotoluide;* l'autre, l'*acide sulfobenzoénique*, mélange de deux acides isomères.

Aujourd'hui, on connaît trois acides monosulfonés du toluène, ou acides crésylsulfureux; trois acides disulfonés, ou *acides crésylène-disulfureux*, un acide monosulfiné ou *crésylhydrosulfureux*. Ils ont été étudiés par Otto et Gruber, Engelhardt et Latschinoff, Hübner et Terry, Anna Wolkow, etc.

1°

SULFOTOLUIDE.

Formules { Equiv. . . . . . . $C^{28}H^{14}S^{2}O^{4}$
Atom. . . . . . . $C^{14}H^{14}S\,O^{2} = SO^{2}(C^{7}H^{7})^{2}$ }

Lorsque l'on verse de l'acide sulfurique fumant dans du toluène, la dissolution s'opère avec dégagement de chaleur, et, si le mélange est convenablement fait, le tout se prend en masse cristalline par le refroidissement; il se forme surtout de l'*acide sulfobenzoénique*.

En ajoutant au mélange beaucoup d'eau, il se dépose une petite quantité de *sulfotoluide*, dont la quantité varie d'une opération à l'autre (Deville), et qui prend naissance d'après l'équation suivante :

$$2C^{14}H^{8} + S^{2}O^{6}H^{2}O^{2} - 2H^{2}O^{2} = C^{28}H^{14}S^{2}O^{4}.$$

La sulfotoluide est donc comparable au benzinosulfuride ou sulfobenzide de Mitscherlich.

Otto et Gruber conseillent de la préparer en faisant arriver des vapeurs d'anhydride sulfurique dans du toluène refroidi, ce qui donne un mélange de ce corps et d'acide crésylsulfureux :

$$3C^{14}H^8 + 2S^2O^6 = S^2O^4 \left\{ \begin{matrix} C^{14}H^7 \\ C^{14}H^7 \end{matrix} \right. + C^{14}H^7,S^2O^6H.$$

Lorsque la réaction est terminée, on traite le produit par l'eau; il reste un résidu insoluble que l'on purifie par cristallisation dans l'alcool bouillant ou dans la benzine. Ce dernier véhicule abandonne de petits cristaux clinorhombiques, transparents, brillants, fusibles à 155°,5, pouvant se volatiliser sans décomposition, lorsque l'on opère avec précaution et sur de petites quantités.

La sulfobenzide est peu soluble dans l'alcool et dans l'éther, plus soluble dans la benzine, le chloroforme, le sulfure de carbone.

Elle se dissout sans altération dans l'acide sulfurique fumant; chauffée avec de l'acide sulfurique concentré, elle se transforme en acide crésylsulfureux. Le mélange nitrosulfurique fournit des dérivés nitrés encore peu connus.

La potasse alcoolique ne l'attaque pas à 100°.

A la lumière solaire, le chlore engendre du chlorure de sulfuryle et des dérivés chlorés du toluène; le perchlorure de phosphore agit d'une manière analogue (Otto et Gruber).

2°

ACIDE CRÉSYLHYDROSULFUREUX.

Formules { Équiv. . . . . $C^{14}H^8S^2O^4 = C^{14}H^7,S^2O^4H.$
Atom. . . . . $C^7H^8SO^2 = C^6H^4 \left\{ \begin{matrix} CH^3 \\ SO^2H. \end{matrix} \right.$

Syn. : *Toluolhydrosulfureux*. — *Hydrure de sulfocrésyle*.

C'est l'homologue supérieur de l'hydrure de sulfophényle. On admet qu'il appartient à la modification *para*, d'après son mode de formation.

Il a été obtenu en faisant agir l'hydrogène naissant sur le chlorure paracrésylsulfureux :

$$C^{14}H^7,S^2O^4Cl + H^2 = ClH + C^{14}H^7,S^2O^4H.$$

On traite au réfrigérant ascendant le chlorure, dissous dans l'éther anhydre ou la benzine, par le sodium ; mais il est préférable d'opérer la réduction à l'aide du zinc en poudre, en présence de l'eau ou de l'alcool (Otto et Schiller). A cet effet, la solution du chlorure dans l'alcool absolu est attaquée à froid par la poudre métallique que l'on ajoute par petites parties; le produit, lavé à l'eau froide, puis délayé dans de l'eau, est décomposé par le carbonate de soude; on concentre la solution sodique, et on y verse de l'acide chlorhydrique : l'acide organique est précipité. On le purifie dans l'eau bouillante.

L'acide paracrésylhydrosulfureux cristallise en lames rhombiques, soyeuses, incolores, parfois en longues aiguilles rayonnées. Il fond à 85° et se décompose au-dessus de 100°.

Il est soluble dans l'eau, surtout à l'ébullition, aisément soluble dans l'alcool, l'éther, les huiles de pétrole.

A l'air humide, il tombe en déliquium, absorbe lentement l'oxygène de l'air et se change en acide paracrésylsulfureux :

$$C^{14}H^8S^2O^4 + O^2 = C^{14}H^8S^2O^6.$$

En présence de l'eau, le chlore reproduit son générateur ; il en est de même avec le brome :

$$C^{14}H^8S^2O^4 + Cl^2 = HCl + C^{14}H^7,S^2O^4Cl.$$

Le perbromure de phosphore réagit vivement sur son sel de sodium, le bromure précédent prenant encore naissance, et, en outre, une petite quantité d'un corps huileux non étudié.

En solution acide, l'hydrogène naissant le convertit en sulfhydrate de crésyle. L'eau, vers 125°, donne à la fois de l'acide paracrésylsulfureux et du dioxydisulfure de paracrésyle :

$$3C^{14}H^8S^2O^4 = C^{14}H^8S^2O^6 + C^{28}H^{14}S^4O^4 + H^2O^2.$$

La potasse le dédouble, à 300°, en toluène et en sulfite alcalin :

$$C^{14}H^8S^2O^4 + 2KHO^2 = S^2K^2O^6 + C^{14}H^8 + H^2O^2.$$

En solution aqueuse ou alcoolique, l'acide azoteux donne finalement de beaux cristaux fusibles à 190°, peu solubles dans l'eau, très solubles dans la benzine, c'est l'hydrure de diazototrisulfocrésyle ou diazototrisulfotoluène, $C^{42}H^{22}Az^2S^6O^{12}$.

Il est monobasique. Les sels alcalins sont solubles dans l'eau ; les sels alcalino-terreux sont peu ou point solubles dans ce liquide et le sel d'argent y est insoluble.

On lui connaît un dérivé éthylique, obtenu en saturant une solution alcoolique par l'acide chlorhydrique, et un dérivé nitré que l'on prépare en traitant par l'amalgame de sodium le chlorure nitroparacrésylsulfureux dissous dans l'éther.

3°

ACIDES CRÉSYLSULFUREUX.

Formules { Équiv. . . . . . . $C^{14}H^8S^2O^6 = C^{14}H^7,S^2O^6H$
Atom. . . . . . . $C^7H^8SO^3 = CH^3\text{-}C^6H^4,SO^3H$.

On admet l'existence des trois modifications suivantes :

1° L'*acide orthocrésylsulfureux* (1 : 2)[1].

D'après Engelhardt et Latschinoff, l'acide sulfobenzoénique de Deville, obtenu par l'action directe de l'acide sulfurique fumant sur le toluène, est un mélange des deux modifications *ortho* et *para*.

On prépare l'acide *ortho* en attaquant par l'amalgame de sodium l'acide parabromo-orthocrésylsulfureux (Hübner et Terry) ; ou encore en faisant bouillir dans

1. Le groupe SO^3H occupant la position (2).

l'alcool le dérivé diazoïque de l'acide métamido-orthocrésylsulfureux (Lorenz), ou de l'acide paramido-orthocrésylsulfureux.

Lorsque l'on prend pour point de départ le toluène, on chauffe celui-ci au bain-marie avec son volume d'un mélange à parties égales d'acides sulfuriques, ordinaire et fumant; le tout se dissout peu à peu par agitation. Arrivé à ce point, on ajoute de l'eau, puis un lait de chaux, de manière à ne saturer que l'acide sulfurique libre; on filtre la liqueur et on la débarrasse de la petite quantité de sulfate de chaux qu'elle contient par l'eau de baryte. On obtient ainsi un mélange d'acides crésylsulfureux libres, sensiblement purs. On sature le soluté, à l'ébullition, par le carbonate de potassium, et, par évaporation, il se dépose d'abord de volumineux cristaux de paracrésylsulfite, puis des mamelons légers d'orthocrésylsulfite de potassium. Toutefois, il est difficile d'éliminer entièrement par ce moyen la modification *para*. D'après Beckurts, lorsque l'on fait réagir à 160° l'acide sulfurique ordinaire sur le toluène, les trois modifications isomériques se produisent simultanément; en attaquant leurs sels potassiques par le perchlorure de phosphore, on obtient un mélange de chlorures crésylsulfureux qui laisse déposer le chlorure solide dans un mélange réfrigérant. Le produit qui reste liquide étant transformé en amide, on peut séparer, par cristallisation fractionnée dans l'alcool, une amide fusible à 153-154°, peu soluble, constituant les 4/5 du produit total, et une amide beaucoup plus fusible, fondant à 104°.

Le chlorure liquide est donc un mélange de deux isomères; l'auteur admet que l'amide fusible à 153° correspond à la modification *ortho*, tandis que celle qui fond à 104° constitue l'amide *méta*.

L'acide orthocrésylsulfureux cristallise en grandes lames solubles dans l'eau, difficilement oxydables. Il est monobasique, forme des sels ordinairement très solubles dans l'eau et facilement cristallisables.

Le sel de potassium, fondu avec la potasse, engendre de l'orthocrésol et de l'acide salicylique; distillé avec du cyanure de potassium, il donne le nitrile orthotoluique (Fittig et Ramsey).

2° *Acides métacrésylsufureux* (1 : 3).

Il se forme dans des circonstances analogues au précédent : en traitant par l'amalgame de sodium et l'eau un sel soluble de l'acide orthobromo-métacrésylsulfureux (Hübner et Muller) ou de l'acide ortochloro-métacrésylsulfureux (Hübner et Mayert). On l'obtient encore en décomposant par l'alcool le dérivé diazoïque de l'acide ortho-amido-métacrésylsulfureux ou de l'acide paramido-métacrésylsulfureux (Pagel, Pechmann).

Il se présente sous la forme d'une masse cristalline, déliquescente. Il est monobasique; ses sels, en général cristallisables, sont facilement solubles dans l'eau et dans l'alcool.

3° *Acide paracrésylsulfureux* (1 : 4).

C'est lui surtout qui prend naissance, comme on l'a vu plus haut, lorsque l'on dissout le toluène dans l'acide sulfurique fumant. On le retire des gros cristaux potassiques que l'on a fait de nouveau cristalliser dans l'eau.

Il est sous la forme de cristaux fusibles à 104-105°. Attaqué par la potasse fondante, il donne du paracrésol et de l'acide paraoxybenzoïque ; avec le cyanure de potassium, le nitrile paratoluique. Soumis à l'action des corps oxydants, comme le dichromate de potassium et l'acide sulfurique étendu, il se transforme en acide parasulfobenzoïque (Ira Remsen).

Avec l'acide nitrique, il fournit un composé orthonitré, l'acide orthonitroparacrésylsulfureux (Anna Wolkow).

Comme ses deux isomères, il est monobasique. Ses sels, qui cristallisent facilement, sont ordinairement solubles dans l'eau, et même dans l'alcool. Le sel potassique, chauffé à 100° avec le perchlorure de phosphore, donne le chlorure paracrésylsufureux.

4° *Acides crésylène-disulfureux.*

Formules { Équiv. . . . . $C^{14}H^8S^4O^{12} = C^{14}H^6,S^4O^{12}H^2$
Atom. . . . . $C^7H^8S^2O^6 = CH^3\text{-}C^6H^3(SO^3H)^2$.

On connaît trois corps isomères répondant à ces formules : α-β-γ.

1° *Acide* α.

On l'obtient, mélangé à la modification suivante, en attaquant par l'acide sulfurique fumant l'acide crésylsulfureux de Deville, mélange des deux isomères *ortho* et *para*. Après 3 ou 4 heures de chauffe à 150°-160°, on reprend par l'eau, on filtre, on sature d'abord par le carbonate de chaux, puis par le carbonate de plomb ; on filtre de nouveau et on enlève le plomb par l'hydrogène sulfuré ; enfin, on sature la solution par le carbonate de potasse : par évaporation, il se dépose le sel de potasse α, tandis que la modification β reste dans les eaux mères.

C'est un acide sirupeux, incristallisable, hygrométrique, très-soluble dans l'alcool.

Il est bibasique et donne des sels incristallisables, en général solubles dans l'eau.

Le sel potassique, légèrement chauffé avec le perchlorure de phosphore, fournit le chlorure α-crésylène-disulfureux, corps cristallisant en grands prismes incolores, fusibles à 51°,5, solubles dans l'alcool et dans l'éther (Hakansson).

Le bichromate de potassium et l'acide sulfurique étendu le transforment en acide disulfobenzoïque, tandis que la potasse en fusion le convertit en une substance analogue à l'orcine.

2° *Acide* β.

Obtenu, comme produit secondaire, dans la préparation précédente, à l'état de sel potassique.

Il prend également naissance, en petite quantité, ainsi que son isomère, lorsque l'on chauffe à 160° l'acide crésylsulfureux avec l'acide sulfurique fumant ; la proportion est un peu plus grande vers 180° (Blomstrand).

3° *Acide* γ.

D'après Senhofer[1], cet acide se forme lorsque l'on soumet le toluène à l'action combinée de 1 partie d'anhydride phosphorique et de 2 parties d'acide sulfurique. On chauffe le mélange en vase clos, à 250°, pendant quelques heures; après refroidissement, chaque tube, à l'ouverture, laisse échapper tumultueusement de l'acide sulfureux; le résidu est bouilli avec de l'eau, puis neutralisé avec du carbonate de baryum : à l'évaporation, en présence de l'alcool, il se dépose un sel cristallisé, qui permet d'isoler l'acide à l'état de liberté.

Cet acide se présente alors sous la forme d'une masse déliquescente, difficilement cristallisable, soluble dans l'eau, facilement altérable.

Il est bibasique; ses sels, ordinairement cristallisés, sont solubles dans l'eau.

Avec la potasse fondante, le sel potassique fournit une masse rouge orangée qui contient de l'acide salicylique et un corps analogue à l'orcine.

Le même sel, fondu avec le double de son poids de formiate alcalin, donne une masse verte qui abandonne à l'éther un acide cristallisé, isomère avec les acides uvitique et xylidique, l'acide isoxylidique (Senhofer).

Indépendamment des dérivés sulfuriques qui précèdent, on connaît un grand nombre de dérivés analogues, renfermant dans leurs molécules du brome, du chlore, de l'iode, la molécule (AzO^4), soit séparément, soit simultanément :

1° Les dérivés bromo-sulfureux du toluène, savoir :

Les acides monobromo-crésylmonosulfureux, $C^{14}H^6Br,S^2O^6H$, dont on décrit jusqu'à 9 modifications isomériques; mais il est douteux que ces corps constituent des espèces distinctes.

On les obtient directement par l'action de l'acide sulfurique sur les toluènes bromés.

Ils ont été étudiés par Dmochowsky. Otto, Hayduck, Hübner, Wroblevsky, Grete, Post, Retschy, Pechmann, etc.

L'acide dibromo-crésylsulfureux $C^{14}H^5Br^2,S^2O^6H$, qui a été obtenu par Schœfer en traitant le dérivé diazoïque de l'acide amido-parabromo-orthocrésylsulfureux par une solution concentrée d'acide bromhydrique.

L'acide tribromo-crésylsulfureux $C^{14}H^4Br^3,S^2O^6H$, qui s'obtient en ajoutant de l'acide bromhydrique au dérivé diazoïque de l'acide dibromo-orthoamido-paracrésylsulfureux (Hayduck).

2° Les dérivés chlorosulfureux, savoir :

Les acides monochloro-crésylmonosulfureux, $C^{14}H^6Cl,S^2O^6H$, dont on a décrit quatre variétés : la première résultant de l'action du chlore sur le dioxysulfure de paracrésyle; les trois autres, de l'acide sulfurique sur l'ortho et le parachlorotoluène.

3° Les dérivés iodosulfureux, savoir :

Les acides monoiodo-crésylmonosulfureux $C^{14}H^6I,S^2O^6H$, dont on connaît deux variétés qui dérivent du paraiodotoluène.

4° Les dérivés nitrosulfureux, savoir :

1. Bulletin de la Société chimique, t. XVIII, p. 459; 1872.

Les acides mononitro-crésylmonosulfureux, $C^{14}H^{6}(AzO^{4}),S^{2}O^{6}H$.

On en connaît 5 variétés, que l'on prépare directement au moyen des dérivés nitrés du toluène, ou indirectement à l'acide des dérivés diazoïques nitrés. Ils ont été surtout étudiés par Beilstein et Kuhlberg.

Les acides dinitro-crésylsulfureux, $C^{14}H^{5}(AzO^{4})^{2},S^{2}O^{6}H$.

Deux isomères répondent à une formule; ils prennent naissance lorsque l'on attaque successivement le toluène par l'acide sulfurique et par l'acide nitrique fumants, le tout étant maintenu à l'ébullition pendant quelque temps. On admet qu'ils répondent aux acides ortho et paracrésylsulfureux (Beilstein et Kuhlberg, Schwanert).

5° LES DÉRIVÉS BROMONITROSULFUREUX, savoir :

Les *acides monobromo-mononitro-crésylmonosulfureux*, qui forment six variétés répondent à la formule :

$$C^{14}B^{5}Br(AzO^{4}),S^{2}O^{6}H.$$

On les obtient en nitrant les acides crésylsulfureux bromés.

Ils ont été étudiés par Hubner, Muller et Hæsselbarth, Wroblevsky, Weckwarth.

III

XYLÈNES

Formules { Équiv. . . $C^{16}H^{10} = C^{14}H^{6}(C^{2}H^{4}) = C^{12}H^{4}[C^{2}H^{2}(C^{2}H^{4})]$.
Atom. . . $C^{8}H^{10} = C^{6}H^{4} \begin{cases} CH^{3} \\ CH^{3}. \end{cases}$

Syn. : *Xylols. — Méthyltoluènes. — Diméthylbenzines. — Benzines biméthylées. — Hydrures de xényles. — Hydrures de tolyles.*

Historique.

Le xylène, homologue supérieur du toluène, a été signalé pour la première fois, en 1850, par Cahours dans le produit huileux qui se sépare lorsque l'on ajoute de l'eau à l'esprit de bois brut (Ξύλον, bois).

Il prend naissance, en compagnie d'un grand nombre d'autres carbures, dans la décomposition pyrogénée d'une foule de substances organiques. C'est ainsi qu'il a été retrouvé par Vœlkel dans le goudron de hêtre, dans celui de la houille par Ritthausen et Church ; dans la distillation du savon calcaire de l'huile de Menhaden (Warren et Storer); dans la décomposition du camphre par le chlorure de zinc (Fittig). Il existe tout formé dans quelques huiles minérales, comme celle de Rangoon (Warren de la Rue et Muller), de Schude, en Allemagne (Bussenius et Eisentuck, Muller).

M. Berthelot l'a reproduit en faisant passer le cumolène du goudron de houille à travers un tube chauffé au rouge : il prend naissance en même temps que ses

deux homologues inférieurs et que d'autres carbures plus condensés, comme la naphtaline et l'anthracène :

$$2C^{18}H^{12} = C^{20}H^{8} + C^{16}H^{10} + 3H^{2}.$$

Semblablement, le xylène, dans des circonstances analogues, fournit de la benzine et du toluène, de la naphtaline et de l'anthracène.

Jusqu'en 1867, tous les carbures qui précèdent, répondant à la formule $C^{16}H^{10}$, ont été considérés comme un seul composé défini. A cette époque, Fittig a démontré que le xylène du goudron de houille était un mélange de deux isomères très rapprochés, l'isoxylène (métaxylène) et le méthyltoluène (paraxylène). Fittig et Welguth ont ensuite préparé l'isoxylène pur en chauffant l'acide mésitylénique avec trois fois son poids de chaux (1868) :

$$C^{18}H^{10}O^{4} - C^{2}O^{4} = C^{16}H^{10}.$$

En 1869, Fittig et Bieber ont préparé un troisième isomère, l'orthoxylène, avec l'acide paraxylique.

Enfin, Jacobsen a constaté que ce dernier carbure existe dans le xylène brut du goudron de houille, dans la proportion de 12 à 15 pour 100[1].

Le xylène, ou plus exactement, un mélange de ses isomères, est ordinairement extrait des *huiles légères* du goudron de houille par distillation fractionnée, au moyen des appareils à colonne qui servent à préparer la benzine.

Les dérivés xyléniques ont été étudiés par un grand nombre de chimistes, notamment par Ahrens et Beilstein, Gundelach, Jannasch, Lindow, Nietzky, Otto, Schepper, Wroblessky, Wollrath, etc.

Friedel et Crafts ont fait la synthèse du xylène, en même temps que celle de ses homologues supérieurs, en attaquant la benzine ou le toluène par le chlorure ou l'iodure de méthyle, sous l'influence du chlorure d'aluminium :

$$C^{12}H^{6} + 2C^{2}H^{3}Cl = 2HCl + C^{16}H^{10}$$
$$C^{14}H^{8} + C^{2}H^{3}Cl = HCl + C^{16}H^{10}.$$

En examinant les produits qui résultent de cette réaction, Rilliet et Ador ont avancé que ce xylène de synthèse renfermait très peu d'orthoxylène, un peu de paraxylène et surtout du métaxylène.

D'après Jacobsen, qui a répété cette expérience, il se produit surtout de l'orthoxylène, une petite quantité de paraxylène et des traces seulement de métaxylène, la réaction de Friedel et Crafts étant dès lors le meilleur mode de préparation de l'orthoxylène. D'après le même savant, en remplaçant le toluène par l'orthoxylène ou le paraxylène, on obtient le *pseudocumène* pur, tandis que le métaxylène fournit un mélange de ce carbure et de mésitylène.

Les xylènes isomériques possèdent un métamère, l'éthylbenzine.

1. *Deutsch chemische Gesellschaft*, t. X, p. 1009.

1°

ORTHOXYLÈNE.

Syn. : *Orthodiméthylbenzine* (1 : 2).

Il a été découvert en 1869 par Bieber et Fittig en chauffant à une température élevée l'acide paraxylique avec de la chaux ; on opère la purification sur du sodium.

On l'obtient également en attaquant l'orthobromotoluène, dissous dans la benzine, par l'iodure de méthyle et le sodium. Comme la réaction est assez énergique, il est nécessaire de refroidir avec de l'eau froide et d'abandonner le tout à lui-même pendant deux ou trois jours. Le produit est soumis à plusieurs rectifications sur le sodium, de manière à recueillir ce qui passe entre 141° et 143°.

Pour le retirer du goudron de houille, d'après Jacobsen, il convient d'opérer ainsi qu'il suit : On traite le xylène brut par l'acide sulfurique ordinaire, qui laisse de côté le paraxylène presque complètement ; la solution sulfurique, étendue d'eau, est saturée par le carbonate de baryum ou de calcium pour éliminer l'excès d'acide, puis par le carbonate de sodium; on concentre alors la liqueur filtrée, de manière à obtenir une forte cristallisation. C'est de l'orthoxylène-sulfite de sodium, que l'on purifie par cristallisation et que l'on décompose vers 190-195° par l'acide chlorhydrique : on régénère ainsi l'hydrocarbure que l'on sèche et que l'on rectifie sur du sodium.

L'orthoxylène est un liquide incolore, doué d'une odeur aromatique, assez distincte de celle de ses isomères. Il ne se solidifie pas à —22° et distille entièrement à 142-143° (Jacobsen).

A l'ébullition, l'acide azotique étendu le change en acides orthotoluique et phtalique.

Avec l'acide nitro-sulfurique, on obtient un liquide nitré, huileux, qui laisse déposer au bout de quelques jours des cristaux fusibles à 52-55° (Jacobsen).

L'acide sulfurique seul le dissout à une douce chaleur pour former un seul acide sulfuré, l'acide *orthoxylène-sulfureux* ou *orthoxénylsulfureux*, corps qui cristallise en prismes aplatis renfermant une molécule d'eau, et dont le sel de sodium, fondu avec du formiate de sodium, donne l'acide paraxylique; celui-ci prend également naissance lorsque l'orthosulfite est distillé avec du cyanure de potassium et que le nitryle formé est saponifié en vase clos par l'acide chlorhydrique.

Il existe un autre dérivé sulfurique, l'*acide orthoxylène-hydrosulfureux*, $C^{16}H^{10}S^{2}O^{4}$, en atomes,

$$(CH^3)^2\text{-}C^6H^3SO^2H,$$

que l'on prépare en réduisant le chlorure orthoxylène-sulfureux par le zinc et l'eau. C'est un corps qui cristallise dans l'alcool en lames minces, soyeuses, fusibles à 83°, que le bioxyde de baryum transforme en orthoxénylsulfite de baryum.

Attaqué par le chlore, à chaud, l'orthoxylène se comporte à la manière du toluène, c'est-à-dire fournit des dérivés chlorés qui sont de véritables éthers, comparables au chlorure de benzyle et au chlorobenzol. On obtient, en effet, à l'ébullition, les deux corps suivants, que l'on peut séparer par distillation fractionnée :

1° *Le chlorure d'orthotolyle*, $C^{14}H^6 (C^2H^2Cl)$; en atomes,

$$C^6H^4 \begin{cases} CH^3 \\ CH^2Cl, \end{cases}$$

liquide bouillant à 197-199°, dont les vapeurs sont très irritantes; il est incolore lorsqu'il est nouvellement préparé, mais il ne tarde pas à s'altérer à l'air : il se colore d'abord en rose, puis prend une couleur brune (Raymann).

2° Le *dichlorure d'orthototylène*, $C^{14}H^6 (C^2H^2Cl^2)$; en atomes,

$$C^6H^4 \begin{cases} CHCl^2 \\ CH^3 \end{cases} \quad \text{ou peut-être} \quad C^6H^4 \begin{cases} CH^2Cl \\ CH^2Cl, \end{cases}$$

corps qui cristallise dans l'éther en tables fusibles à 103° et bouillant à 225°, en se décomposant partiellement (Raymann). La potasse, en solution aqueuse, fournit un liquide à odeur d'amandes amères, sans doute l'homologue supérieur de l'aldéhyde benzoïque :

$$C^{16}H^8Cl^2 + 2KHO^2 = 2KCl + H^2O^2 + C^{16}H^8O^2,$$

liquide qui se résinifie en partie pendant l'opération.

2°

MÉTAXYLÈNE.

Syn. : *Isoxylène*. — *Métaxylol*. — *Métadiméthylbenzine* (1 : 3).

Préparé d'abord par Fittig et Velguth en distillant avec de la chaux l'acide mésitylénique, il a ensuite été obtenu par Bieber et Fittig en traitant de la même manière l'acide xylique.

Dans les deux cas, on recueille un carbure bouillant à 137-138°, après une distillation sur le sodium. En attaquant le méta-iodotuène par l'iodure de méthyle et le sodium, on observe encore la formation de ce carbure, mais la réaction est loin d'être aussi nette que les précédentes (Wroblevsky).

Le métaxylène constitue la majeure partie du xylène du goudron de houille; on peut le purifier par deux méthodes différentes.

La première, imaginée par Jacobsen, repose sur cette observation, faite par Rommier, en 1870, que l'acide sulfurique ordinaire, à une douce chaleur, sépare le xylène brut en deux parties, l'une soluble, l'autre insoluble, cette dernière étant du paraxylène. La partie dissoute renferme, à l'état de dérivés sulfuriques, les deux autres isomères que l'on sépare, comme on l'a vu plus haut, à l'état de sels sodiques cristallisés. Le métaxylène-sulfite, chauffé avec de l'acide chlorhydrique, vers 190°, régénère le métaxylène pur.

La seconde repose sur ce fait que le métaxylène est plus stable que ses isomères vis-à-vis des corps oxydants. Pour mettre à profit cette propriété, Gundelach conseille d'opérer ainsi qu'il suit : On traite le produit passant de 137 à 141° par le double de son poids d'acide azotique étendu de trois parties d'eau, et on fait bouillir le tout pendant 24 heures au réfrigérant ascendant. Le carbure résiduaire étant ensuite isolé par distillation, on l'agite avec une solution étendue d'ammoniaque, et on le rectifie une dernière fois, de manière à recueillir ce qui passe vers 138-139°; on

élimine ainsi de petites quantités de corps nitrés qui prennent naissance dans cette opération.

Le métaxylène est un liquide incolore, ayant une odeur aromatique, bouillant à 137-138°. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, etc.; il forme avec l'acide picrique une combinaison cristallisée (Fritzsche).

En traversant un tube chauffé au rouge, ses vapeurs engendrent de nombreux produits : de la benzine, du toluène, un carbure altérable et polymérisable vers 200° (styrolène?), de la naphtaline et de l'anthracène, des carbures liquides et volatils vers 250° et 300°; enfin, des carbures orangés, résineux et bitumineux, analogues aux dérivés ultimes de la benzine (Berthelot).

On a vu plus haut que l'acide nitrique étendu l'attaque difficilement au réfrigérant ascendant; mais en vase clos et vers 250°, il y a formation d'acides métatoluique et isophtalique, en proportions variables suivant la concentration du réactif (Brückner). Avec le bichromate de potassium et l'acide sulfurique étendu, on obtient aussi, d'après Fittig et Velguth, de l'acide métatoluique :

$$C^{16}H^{10} + 3O^2 = H^2O^2 + C^{16}H^8O^4$$
$$C^{16}H^{10} + 6O^2 = 2H^2O^2 + C^{16}H^6O^8.$$

Chauffé à 275° avec une solution concentrée d'acide iodhydrique, le métaxylène est profondément attaqué, avec formation de carbone, de carbures liquides, notamment d'hydrure d'octylène et de produits gazeux, parmi lesquels on a pu caractériser l'hydrure de propylène (Berthelot). A 230-240°, avec douze parties d'hydracide seulement, et en présence du phosphore rouge, la réaction s'arrête à la formation de l'octylène,

$$C^{16}H^{10} + 3H^2 = C^{16}H^{16},$$

hydrocarbure non saturé qui prend naissance dans la réduction de l'acide camphorique, à 280°, au moyen du même hydracide :

$$C^{20}H^{16}O^8 + H^2 = 2C^2O^4 + C^{16}H^{16}.$$

Enfin, en opérant avec un agent moins énergique, en se servant, par exemple, de l'iodure de phosphonium, on fixe seulement deux molécules d'hydrogène vers 300°, ce qui fournit un carbure liquide, bouillant vers 122-125° (Baeyer) :

$$C^{16}H^{10} + 2H^2 = C^{16}H^{14},$$

corps identique, d'après Wreden, à celui qui se forme dans la distillation du camphorate de cuivre ou du camphorate de baryum, ainsi que dans celle de l'anhydride oxycamphorique.

Les corps halogènes, l'acide nitrique, l'acide sulfurique se comportent ici de la même manière qu'avec le toluène; toutefois, les produits de substitution qui en résultent sont encore imparfaitement connus.

C'est ainsi que le chlore et le brome agissent différemment sur le métatoluène, suivant que l'on opère à chaud ou à froid en présence de l'iode : dans ce dernier cas, la substitution se fait dans le noyau benzinique; dans le premier, on obtient des dérivés éthérés qui appartiennent à l'alcool métatolylique ou au glycol correspondant.

Les *métaxylènes monobromés* sont au nombre de deux.

La *première modification* (1 : 3 : 4) s'obtient en additionnant le carbure refroidi de la quantité théorique de brome, ajoutée peu à peu ; le produit de la réaction est lavé, séché et rectifié.

C'est un liquide incolore, bouillant à 202-204°, que le sodium et l'éther méthyliodhydrique convertissent en pseudo-cumène et que les oxydants, comme l'acide chromique, changent en deux acides métabromotoluiques isomériques (Ahrens). Traité par le sodium, il engendre un nouveau carbure, le *dixényle*, $C^{32}H^{18}$ (Beilstein, Wahlforss et Roesler) :

$$3C^{16}H^9Br + Na^2 = 2NaBr + C^{32}H^{18}.$$

La *seconde modification* (1 : 3 : 5) s'obtient en décomposant par le gaz nitreux une solution alcoolique d'α monobromométaxylidine.

Liquide incolore qui bout, comme son isomère, à 204°, ayant pour densité 1.362 à 20°. Avec l'iodure d'éthyle et le sodium, il fournit une diméthyléthylbenzine que les corps oxydants transforment en acide mésitylénique (Wroblevsky). Indépendamment du bromométaxylène, il se produit une petite quantité de *dibromométaxylène*, bouillant vers 252°.

On obtient un autre dérivé dibromé, $C^{16}H^8Br^2$, en laissant le métaxylène pendant 24 heures avec un excès de brome. Cristallisé dans l'alcool, il se présente sous la forme de lames nacrées, fusibles à 69°, distillables à 255-256°, et que les oxydants changent en acide dibromométatoluique (Fittig, Ahrens et Mattheides). Avec l'iodure de méthyle et le sodium en solution benzinique, il fournit le *durol* et une petite quantité de triméthylbenzine liquide (Jannasch).

Enfin, on connaît un *tétrabromoxylol*, $C^{14}H^2Br^4(C^2H^4)$ qui cristallise en fines aiguilles fusibles à 241°, peu solubles dans l'alcool.

Un courant de chlore, dirigé dans du métaxylène chauffé, et tenant un peu d'iode en dissolution, prolongé tant que le liquide n'a pas augmenté de 40 pour 100, fournit à la distillation fractionnée un liquide incolore, bouillant à 183-184° ; c'est le *monochlorométaxylène*, $C^{16}H^9Cl = C^{14}H^5Cl(C^2H^4)$, que l'acide chromique transforme en acide métachlorométatoluique (Wollrath).

Il possède un isomère, le *chlorure de métatolyle* ou *chlorure de métaxylyle*, $C^{14}H^6(C^2H^3Cl)$, liquide incolore, bouillant à 195° (Gundelach), ayant pour densité 1,079 à zéro, et que l'on obtient par l'action du chlore sur l'hydrocarbure bouillant.

Le *métaxylène dichloré* s'obtient comme le précédent, mais en arrêtant seulement le courant de chlore lorsque le liquide a augmenté de 78 pour 100.

C'est un liquide incolore, bouillant à 222°, se prenant aisément par le froid en grandes lames cristallines. Il est très stable, car, ni l'acétate d'argent, ni le cyanure de potassium ne l'attaquent ; les oxydants le convertissent en acide dichlorométatoluique (Hollemann et Vollrath).

Lorsque l'on ajoute peu à peu, et à froid, du métaxylène dans de l'acide nitrique fumant, puis que l'on verse le mélange dans de l'eau et que l'on distille avec de l'eau le liquide huileux qui se sépare, on obtient un dérivé mononitré, le *mononitrométaxylène-α*, tandis que le dérivé dinitré, qui prend naissance simultanément, reste comme résidu dans la cornue.

Le même corps se forme encore lorsque l'on décompose la solution alcoolique de nitrométaxylidine, fusible à 125°, par le gaz nitreux (Tawildarow).

Il se présente sous la forme d'un liquide bouillant à 257-259°, solidifiable à + 2°, ayant pour densité 1,126 à 17°,5. Il se décompose par surchauffe avec explosion. Oxydé par l'acide chromique, il donne l'acide nitrotoluique de Beilstein et Kreusler, fusible à 211°. Les réducteurs reproduisent la métaxylidine α ; l'amalgame de sodium fournit l'*azoxylide* $C^{32}H^{18}Az^2$, corps qui cristallise en aiguilles rouges, fusibles à 120°, réductibles en vapeurs rouges, à une température plus élevée (Wérigo).

Le *mononitrométaxylène*-β a été préparé par Wroblevsky en attaquant la solution alcoolique de métaxylidine-α, fusible à 76°, par l'acide nitreux.

Longues aiguilles aplaties, fondant à 67°, distillables à 255°, que l'étain et l'acide chlorhydrique convertissent en β-métaxylidine.

Le *métaxylène dinitré*,

$$C^{16}H^8(AzO^4)^2 = C^{14}H^4(AzO^4)^2(C^2H^4),$$

se forme facilement lorsque l'on traite le métaxylène par l'acide nitrique concentré. On chauffe doucement le mélange, puis on le verse dans de l'eau ; le précipité est débarrassé par un courant de vapeurs d'eau du dérivé mononitré qu'il peut contenir, et on le purifie par cristallisation dans l'alcool bouillant.

Prismes incolores, fusibles à 93°, facilement solubles dans l'alcool bouillant, appartenant au type clinorhombique (Des Cloizeaux).

Le sulfhydrate d'ammoniaque le réduit en nitrométaxylidine, fusible à 123° ; avec l'étain et l'acide chlorhydrique, la réduction est complète ; il se forme de la métaxylène-diamine, fusible à 152° (Beilstein, Wahlforss et Roesler).

Le *métaxylène trinitré*,

$$C^{16}H^7(AzO^4)^3 = C^{14}H^3(AzO^4)^3(C^2H^4),$$

se forme sous l'influence du mélange nitrosulfurique.

Aiguilles minces, incolores, fusibles à 176°, peu solubles dans l'alcool bouillant ; le sulfhydrate d'ammoniaque les transforme d'abord en dinitroxylidine, puis par une action plus prolongée en nitroxylidine-diamine.

Enfin, Fittig, Ahrens et Mattheides ont fait connaître les dérivés suivants :

1° Un *métaxylène bromonitré*,

$$C^{16}H^8Br(AzO^4) = C^{14}H^4Br(AzO^4)(C^2H^4),$$

liquide jaunâtre, bouillant vers 260-265°, mais en se décomposant partiellement ; il s'altère du reste à l'air qui le colore en rouge.

2° Un *métaxylène dibromonitré*,

$$C^{16}H^7Br^2(AzO^4) = G^{14}H^3Br^2(AzO^2)(C^2H^4),$$

qui s'obtient au moyen de l'acide nitrique fumant et du dibromométaxylène fusible à 69° ; on précipite par l'eau et on fait cristalliser le précipité dans l'alcool.

Longues aiguilles incolores, fondant à 108°.

Agité pendant longtemps avec de l'acide sulfurique ordinaire, le métaxylène engendre deux acides sulfonés isomériques : en ajoutant une quantité convenable d'eau dans le mélange, le second se sépare par refroidissement sous forme de cristaux, tandis que les eaux mères renferment le premier, que l'on purifie en passant par l'amide correspondant.

L'*acide métaxylène-sulfureux* (1 : 2 : 3) ou *métaxénylsulfureux*, $C^{16}H^9,S^2O^6H$, ou en atomes, $C^6H^3(CH^3)^2SO^3H = C^7H^6(CH^3),SO^3H$ [1], se retire de son amide, fusible à 95-96°, que l'on chauffe avec l'acide chlorhydrique concentré vers 140°, d'où résulte du métaxylène-sulfite d'ammoniaque qui est transformé en sel de baryum. Il est plus soluble que le suivant.

L'*acide métaxylène-sulfureux* (1 : 3 : 4) [2] cristallise en lames plates ou en beaux prismes volumineux contenant deux molécules d'eau. Il est moins soluble dans l'acide sulfurique étendu que dans l'eau. Son amide fond à 137° ; son sel de potasse, traité par le formiate de soude ou le cyanure de potassium, fournit de l'acide xylique, tandis que la potasse fondante le change en métaxénol (1 : 3 : 4), et le perchlorure de phosphore en un chlorure, $C^{16}H^9,S^2O^4Cl$, qui cristallise en prismes fusibles à 34°.

Quant au troisième acide sulfoné, signalé par Witting et Post (1 : 3 : 5), donnant un amide fusible à 123°, Jacobsen n'a pu le reproduire.

On a encore décrit :

1° Un *acide chlorométa-xénylsulfureux*, $C^{16}H^8Cl,S^2O^6H$; en atomes,

$$C^6H^2(CH^3)^2Cl,SO^3H,$$

dérivant du métaxylène monochloré que l'on traite par un mélange à parties égales d'acides sulfuriques fumant et ordinaire.

Aiguilles nacrées, constituant un acide monobasique dont le sel potassique est très soluble dans l'eau (Vogt, Gundelach).

2° Un *acide nitrométa-xénylsulfureux*, $C^{16}H^8(AzO^4),S^2O^6H$, qui se forme lorsque l'on dissout à 100° l'α-nitrométaxylène dans l'acide sulfurique fumant (Church-Isel, de Schepper).

3° Un *acide métaxénylhydrosulfureux*, $C^{16}H^9,S^2O^4H$; en atomes,

$$C^6H^3(CH^3)^2,SO^2H,$$

obtenu par Otto et Lindow en traitant par l'amalgame de sodium une solution éthérée de chlorure xénylsulfureux :

$$C^{16}H^9,S^2O^4Cl + Na^2 = NaCl + C^{16}H^9,S^2O^4Na.$$

3°

PARAXYLÈNE.

Syn. : *Paraxylol*. — *Paradiméthylbenzine* (1 : 4).

Découvert par Fittig et Glinzer, préparé à l'état de pureté par Jannasch.

Il se forme lorsque l'on attaque par le sodium un mélange de parabromotoluène et d'éther méthyliodhydrique dissous dans la benzine :

$$C^{14}H^7Br + C^2H^3I + Na^2 = 2NaI + C^{14}H^6(C^2H^4).$$

La réaction se fait à la température ordinaire ; il est bon de n'opérer que sur

1. Le groupe CH^3 occupant la position (3) et le groupe SO^3H la position (2).
2. Le groupe (SO^3H) occupant la position (4).

de petites quantités à la fois. Malgré ces précautions, il se forme toujours une grande quantité de diparacrésyle.

Meyer l'a encore obtenu en prenant pour point de départ la dibromobenzine cristallisée :

$$C^{12}H^4Br^2 + 2C^2H^3I + 2Na^2 = 2NaI + C^{12}H^4 \left\{ \begin{array}{l} C^2H^3 \\ C^2H^3. \end{array} \right.$$

A cet effet, on ajoute à deux parties de paradibromobenzine une partie de sodium, et 3 parties d'iodure de méthyle, enfin plusieurs volumes d'éther. La réaction s'effectue tranquillement et le rendement peut s'élever jusqu'à 50 pour 100 de la quantité théorique. On refroidit fortement la portion qui passe à la distillation entre 135 et 140°, et on décante ce qui reste à l'état liquide. En répétant une seconde fois, et au besoin une troisième fois, la même opération, on finit par isoler le paraxylène à l'état de pureté.

Jacobsen prend pour point de départ le xylène du goudron de houille. On l'agite avec de l'acide sulfurique ordinaire qui ne dissout, même à une douce chaleur, que des traces de paraxylène ; après plusieurs traitements semblables, la partie non dissoute est attaquée à chaud par l'acide sulfurique fumant, d'où résulte un acide paraxylène-sulfureux, peu soluble dans l'acide sulfurique étendu et cristallisant facilement. Cet acide sulfoné, qui est d'ailleurs le seul connu, met le paraxylène en liberté, soit à la distillation sèche, soit par l'action de l'acide chlorhydrique, à 195°. On peut d'ailleurs le purifier en le transformant en sel sodique que l'on fait cristalliser et que l'on décompose par l'acide chlorhydrique.

Le paraxylène se présente sous la forme de gros cristaux incolores, fusibles à 15°, bouillant à 136-137° (Jannasch), ayant, pour densité 0,862 à 19°,5 (Fittig et Glinzer),

Avec l'acide nitrique étendu, il fournit à l'ébullition de l'acide paratoluique ; avec le bichromate de potassium et l'acide sulfurique étendu, de l'acide téréphtalique.

Comme produits de substitution, on a décrit les dérivés suivants :

1° Le *paraxylène monobromé* $C^{16}H^9Br = C^{12}H^4Br(C^2H^3)$; en atomes,

$$C^6H^3(CH^3)^2Br(1:3:4),$$

qui s'obtient en faisant tomber goutte à goutte du brome, en quantité théorique, dans du paraxylène bien refroidi et additionné d'un peu d'iode ; on lave à la soude, on sèche et on rectifie, de manière à recueillir ce qui passe à 200°.

Liquide incolore qui se solidifie à + 10°, que l'acide chromique en solution acétique convertit en acide bromoparatoluique ; que le sodium et l'iodure de méthyle, dissous dans la benzine, transforment en triméthylbenzine ou pseudo-cumène (1 : 3 : 4).

2° Le *paraxylène dibromé* $C^{16}H^8Br^2 = C^{12}H^2Br^2(C^2H^3)$; en atomes,

$$C^6H^2(CH^3)^2Br^2,$$

que l'on prépare en attaquant à froid le paraxylène par deux molécules de brome, en présence de l'iode.

Lamelles cristallines, fusibles à 72°,5 (Fittig), à 75°,5 (Jannasch), que l'iodure de méthyle et le sodium convertissent à chaud en tétraméthylbenzine (*Durol*).

Il possède un isomère, le *bromure de paratolylène*,

$$C^{14}H^6(C^2H^2Br^2),$$

qui s'obtient par l'action du brome sur le paraxylène bouillant, et qui fond à 145-147°.

On prépare de la même manière le *chlorure de paratolylène*, corps qui fond à 100° et qui bout au-dessus de 240°, en se décomposant partiellement.

On connaît plusieurs dérivés nitrés :

1° Le *paraxylène mononitré*, $C^{16}H^9(AzO^4) = C^{14}H^5(AzO^4)(C^2H^4)$; en atomes,

$$C^6H^3(AzO^2)(CH^3)^2.$$

Pour l'obtenir, il faut laisser tomber goutte à goutte, dans le carbure, 2 parties 1/2 d'acide azotique fumant ; on refroidit le tout avec de la glace, on ajoute ensuite de l'eau dans le mélange et on lave la couche huileuse qui se sépare.

Liquide jaunâtre, lourd, qui ne se solidifie pas à basse température, bouillant à 234-237°.

Les corps réducteurs, comme l'acide chlorhydrique, fournissent à la fois une paraxylidine et une chloroparaxylidine (Jannasch).

2° Les *paraxylènes dinitrés*, $C^{16}H^8(AzO^4)^2$.

On connaît deux modifications qui prennent naissance lorsque l'on chauffe directement le paraxylène avec l'acide nitrique fumant ; on les sépare par cristallisation fractionnée dans l'alcool.

La première modification, moins soluble que son isomère, cristallise en longues aiguilles incolores, fragiles, fusibles à 123°,5.

La deuxième variété fond, comme le dinitrométaxylène, à 93° ; elle cristallise en gros cristaux monocliniques.

En essayant de séparer par cristallisation ces deux dérivés nitrés, au moyen de l'acide acétique cristallisable, Jannasch et Stünkel ont vu se déposer, en même temps que le corps fusible à 93°, de magnifiques prismes jaunâtres, transparents, terminés en biseau, fusibles à 99°,5, cristaux qui paraissent constituer une combinaison des deux isomères, car ils se dédoublent dans l'alcool en fines aiguilles, fusibles à 123°,5, et en lames clinorhombiques fondant à 93°.

3° Le *paraxylène trinitré*, $C^{16}H^7(AzO^4)^3$.

Il s'obtient avec le mélange nitrosulfurique, dans lequel on introduit goutte à goutte le paraxylène, en ayant soin de refroidir au début. On ajoute de l'eau et on purifie le précipité dans l'alcool.

Grandes aiguilles incolores, fusibles à 139°, assez solubles dans l'alcool à chaud, peu solubles dans l'alcool froid (Fittig et Glinzer).

4° Enfin, Fittig, Ahrens et Mattheides ont indiqué l'existence d'un dérivé bromonitré, le *paraxylène dibromonitré*,

$$C^{16}H^7Br^2(AzO^4),$$

qui cristallise en aiguilles fusibles à 112°.

ÉTHYLBENZINE.

Formules { Équiv. . . . . . . $C^{16}H^{10} = C^{8}H^{4}(C^{4}H^{6}) = C^{16}H^{8}(H^{2})$
Atom . . . . . . $C^{8}H^{10} = C^{6}H^{5}\text{-}C^{2}H^{5} = C^{6}H^{5}\text{-}CH^{2}\text{-}CH^{3}$.

Syn. : *Éthylbenzol.* — *Benzine éthylique.* — *Hydrure de styrolène.*

Ce corps, métamère avec les xylènes, a été préparé synthétiquement par Fittig et König.

On introduit du sodium, coupé en lames minces, dans de l'éther sec et refroidi ; lorsque le dégagement d'hydrogène a cessé, alors que le liquide est refroidi au voisinage de zéro, on ajoute un mélange de benzine bromée et d'éther bromhydrique, bien déshydraté.

La réaction commence aussitôt ; elle doit être achevée dans un mélange réfrigérant, car le rendement est d'autant plus grand qu'elle s'est effectuée avec plus de régularité. Lorsqu'elle est terminée, on distille au bain-marie et on recueille par distillation fractionnée ce qui passe à 134°.

L'éthylbenzine prend encore naissance, ainsi que des produits supérieurs, lorsque l'on fait arriver dans de la benzine, additionnée de chlorure d'aluminium, un mélange d'éthylène et d'acide chlorhydrique secs, ou simplement d'éthylène ; dans ce dernier cas, il ne se dégage de l'acide chlorhydrique qu'au début de l'expérience, sans que pour cela la réaction s'arrête, si l'on éloigne toute trace d'humidité (Balsohn). Il y a donc ici fixation directe de l'éthylène sur la benzine :

$$C^{12}H^{6} + C^{4}H^{4} = C^{4}H^{4}(C^{12}H^{6}).$$

On arrive au même résultat en chauffant à 180°, en vase clos, 1 p. d'éther avec 2 p. de chlorure de zinc et 4 p. de benzine ; mais ce mode de formation n'est pas aussi avantageux que le précédent (Balsohn).

L'éthylbenzine est un liquide incolore, d'une odeur aromatique agréable, ayant pour densité 0,8664 à 22°,5.

L'acide nitrique étendu, par une longue ébullition, la convertit en acideb enzoïque :

$$C^{16}H^{10} + 5\,O^{2} = C^{14}H^{6}O^{4} + 2H^{2}O^{2} + C^{2}O^{4}.$$

Soumise à une action oxydante ménagée, au moyen de l'acide chromique dissous dans l'acide acétique, par exemple, elle perd de l'acide carbonique et il se forme du méthylbenzoyle cristallisable; toutefois, la plus grande partie du carbure, même en prenant soin de le dissoudre dans l'anhydride acétique et en refroidissant le mélange, se convertit en acide benzoïque (Friedel et Balsohn).

Elle donne avec le brome, à basse température, un dérivé monobromé qui bout à 199° et qui a pour densité 1,34 à 15°,5 (Fittig).

L'éthylbenzine monobromée, $C^{4}H^{4}(C^{12}H^{5}Br)$, oxydée par le bichromate de potassium et l'acide sulfurique étendu, se convertit en acide parabromobenzoïque, corps identique avec celui qui fournit le toluène bromé à l'oxydation.

L'action du brome est différente lorsque l'on opère à chaud ; avec l'éthylbenzine à l'ébullition, par exemple, il se forme un bromure isomérique avec le précédent, le *phénylbrométhyle*, $C^{12}H^{6}(C^{4}H^{3}Br)$; on lave à l'eau le produit de la réaction et on le

refroidit fortement, pour séparer le bibromure de cinnamène cristallisé qui prend naissance simultanément.

C'est un liquide incolore qui ne peut distiller sans décomposition. En remplaçant le brome par le chlore, dans les mêmes conditions, on obtient un dérivé chloré analogue,

$$C^{14}H^6(C^2H^3Cl),$$

3e chlorure, qui n'est pas distillable; soumis à l'ébullition avec du cyanure de potassium et de l'alcool, il fournit un cyanure, $C^{14}H^6(C^2H^3C^2Az)$, qui bout à 261° et qui forme la partie principale de l'essence de cresson de fontaine (*Nasturtium officinale*).

Avec le brome, en présence du bromure d'aluminium, Gustavson a obtenu du premier coup l'*éthylbenzine pentabromée*, $C^{16}H^5Br^5$; en atomes, $C^6Br^5-C^2H^5$.

En faisant réagir le sodium sur un mélange d'éthylbenzine monobromée et de bromure d'éthyle, en observant les mêmes précautions que celles qui ont été indiquées dans la synthèse de l'éthylbenzine elle-même, on obtient la diéthylbenzine.

L'acide nitrique fumant fournit avec l'éthylbenzine deux dérivés liquides isomères :

1° L'*orthonitro-éthylbenzine* $C^{12}H^3(AzO^4)(C^4H^6)$; en atomes,

$$C^6H^4(AzO^2)-C^2H^5,$$

liquide bouillant à 227°-228°.

2° *La paranitro-éthylbenzine*, qui bout à 245°-246°.

Traités par l'étain et l'acide chlorhydrique, ces deux corps donnent des bases liquides, dont l'une, la *paramido-éthylbenzine*,

$$C^{12}H^3(AzH^2)(C^4H^6),$$

est un liquide bouillant à 213°-214°, que l'on obtient également en chauffant pendant longtemps, vers 300°, le chlorhydrate d'éthylaniline.

Lorsque l'on traite l'éthylbenzine en solution sulfocarbonique à 10 pour 100, par du chlorure de chromyle au même titre, en ayant soin de refroidir le mélange pour éviter toute polymérisation, il se dépose un précipité cristallin qui est une combinaison chlorochromique d'éthylbenzine, $C^{12}H^4(C^4H^6)[Cr^2O^4Cl^2]^2$; en atomes, $C^6H^5-C^2H^3(CrO^2Cl^2)^2$.

Dans les mêmes conditions, le xylène fournit une combinaison isomérique avec la précédente (Etard), $C^{14}H^6(C^2H^4),2Cr^2O^4Cl^2$; en atomes,

$$C^6H^4(CH^3)^2,2CrO^2Cl^2.$$

Le toluène, ainsi que beaucoup d'autres carbures incomplets, fournissent des combinaisons analogues[1].

1. Etard. — *Annal. phys. et chim.*, t. XXII, p. 247 ; 1881.

IV

CARBURES $C^{18}H^{12}$

Historique.

Le premier carbure répondant à la formule $C^{18}H^{12}$ a été préparé en 1841 par Gerhardt et Cahours, en distillant avec la baryte caustique l'acide cuminique qui résulte de l'oxydation du cuminol, principe oxygéné de l'essence de cumin.

La même année, Delalande ayant étudié le *camphogène*, que l'on obtient en en attaquant le camphre par l'anhydride phosphorique, Gerhardt et Cahours émirent l'opinion que ce corps pouvait être du cumène, les deux carbures ayant la même densité (0,86), et le même point d'ébullition (175°); mais cette coïncidence était fortuite, le camphogène n'étant autre chose que du cymène.

Sous le nom de *cumène*, on a décrit d'autres carbures ayant pour formule $C^{18}H^{12}$ et qui ont été considérés comme identiques, mais qui sont en réalité isomériques entre eux, tels que les suivants :

Le carbure retiré du goudron de houille (Mansfield); toutefois, ce qui passe à 140° n'est pas du cumène, mais bien du xylène (Beilstein), le cumène de la houille bouillant à 166° (Beilstein et Kögler) et n'étant qu'un mélange de mésitylène et de pseudocumène (Fittig);

Un corps décrit par Pelletier et Walter sous le nom de *rétinnyle*, provenant de la décomposition pyrogénée des matières résineuses d'une usine à gaz;

Celui qui résulte de la déshydratation de la phorone (Gerhardt et Liès Bodart);

Le carbure provenant de la distillation sèche de l'eugénate de baryum (Church);

Un carbure extrait du naphte de Birmah, celui que l'on obtient dans la distillation sèche de la résine du *Pinus maritima*, etc.

Quant au produit bouillant à 140°-150°, retiré de l'esprit de bois au moyen de l'eau, c'est évidemment du xylène.

Enfin, Kane a découvert le mésitylène, métamère avec le cumène, en faisant réagir l'acide sulfurique sur l'acétone.

Aujourd'hui on admet l'existence de trois séries de carbures métamères répondant à la formule $C^{18}H^{12}$:

1° Les *triméthylbenzines*, qui comprennent le *mésitylène* et le *pseudocumène ;*

2° L'*éthylmétylbenzine*, qui présente les deux variétés *méta* et *para ;*

3° *La propylbenzine*, qui possède un isomère, l'isopropylbenzine, dernier corps qui n'est autre chose que le cumène de Gerhardt et de Cahours.

TRIMÉTHYLBENZINES.

Formules { Équiv. . . . . . . $C^{18}H^{12} = C^{12}H^{6}[C^{2}H^{2}C^{2}H^{2}(C^{2}H^{4})]$
{ Atom. . . . . . . $C^{9}H^{12} = C^{6}H^{3}(CH^{3})^{3}$.

La portion volatile de l'huile légère du goudron de houille, distillant entre 165° et 168°, renferme deux triméthylbenzines dont les points d'ébullition sont très rap-

prochés, le mésitylène et le pseudocumène, de telle sorte qu'il n'est pas possible de les séparer par distillation fractionnée; on parvient à opérer leur séparation, soit en les transformant en composés trinitrés (Fittig), soit en transformant leurs dérivés sulfo-conjugués en amides, que l'on isole par cristallisation dans l'alcool (Jacobsen).

1°

MÉSITYLÈNE.

Syn. : *Triméthylbenzine* ou *benzine triméthylique symétrique* (1 : 3 : 5).

Il a été découvert par Kane en distillant un mélange d'acétone et d'acide sulfurique[1]. Avec le pseudocumène, il constitue le cumène du goudron de houille. Le procédé de préparation le plus avantageux est celui qui a été donné par Fittig et Brückner.

On introduit dans de grandes cornues, contenant du sable sec, 1 volume d'acétone et on y fait arriver, par filet lent et continu, un mélange refroidi de 1 volume d'acide sulfurique étendu de 2 p. 1/2 d'eau. On abandonne ce mélange à lui-même pendant vingt-quatre heures, puis on procède à la distillation, en ayant soin de changer de récipient dès que des stries huileuses se produisent dans le col de la cornue ; il se produit alors une coloration bleue, qui ne disparaît que vers la fin de l'opération. L'huile distillée est décantée, lavée avec de l'eau et avec une dissolution alcaline, déshydratée, puis soumise à la distillation fractionnée sur du sodium. Le rendement est toujours faible.

Le mésitylène a encore été obtenu en prenant pour point de départ l'allylène. En effet, ce gaz est vivement absorbé par l'acide sulfurique concentré; la solution étant distillée après avoir été étendue d'eau, il se forme dans le récipient deux couches dont la supérieure est du mésitylène pur (Shtrohe). La polymérisation n'a lieu que pendant la distillation, car la solution sulfurique ne renferme pas d'acide mésitylène-sulfureux, mais bien de l'acide allylène-sulfureux qui fournit un sel de baryum cristallisé :

$$3C^6H^4 = C^{18}H^{12},$$

polymérisation qui permet de considérer le mésitylène comme du *triallylène* $C^6H^3[C^6H^3(C^6H^3)]$.

En étudiant l'action du chlorure de méthyle sur le toluène contenant du chlorure d'aluminium, Ador et Rilliet sont parvenus à isoler, entre 150° et 170°, un liquide qui paraît être un mélange de mésitylène et de pseudocumène, sans trace d'une troisième triméthylbenzine isomérique.

En traitant la phorone de l'acétone par l'acide sulfurique concentré, Jacobsen a encore obtenu du mésitylène :

$$C^{18}H^{14}O^2 - H^2O^2 = C^{18}H^{12}.$$

D'après le même savant, le même corps, traité par l'anhydride sulfurique, ne fournit que du pseudocumène.

Enfin, le métaxylène, attaqué par le chlorure de méthyle et le chlorure d'alumi-

1. *Poggendorf Ann.*, t. XLIV, p. 474.

nium, donne un mélange de mésitylène et de pseudocumène, ce dernier prenant seul naissance avec le para et l'orthoxylène ; le mésitylène, à son tour, dans les mêmes conditions, se change en isodurol, en penta et en hexaméthylbenzine (Jacobsen).

Le mésitylène est un liquide incolore, léger, mobile, doué d'une odeur alliacée peu prononcée. Il bout à 162-163° (Cahours), à 163° (Fittig) ; sa densité de vapeur a été trouvée égale à 4,28 (théorie : 4,16). Il brûle avec une flamme assez éclairante, mais fuligineuse.

C'est un carbure incomplet qui fixe six équivalents d'hydrogène, lorsqu'on le chauffe à 280° avec de l'iodure de phosphonium, pour se transformer en un carbure éthylénique, $C^{18}H^{18}$ (Baeyer) ; le cumène de goudron de houille (*cumolène* de M. Berthelot) donnant un carbure saturé, $C^{18}H^{20}$, sous l'influence de 80 p. d'acide iodhydrique, vers 280°, le mésitylène pur se comporterait sans aucun doute de la même manière.

Attaqué à l'ébullition, dans un appareil à reflux, par un mélange de bichromate de potassium et d'acide sulfurique étendu de trois parties d'eau, jusqu'à ce que l'oxydation soit complète, le mésitylène ne donne guère que de l'acide acétique. Si l'on pousse l'action moins loin, la combustion est moins parfaite et l'on recueille une petite quantité d'un acide organique cristallisable, peu soluble dans l'eau froide.

L'acide azotique d'une densité de 1,4, étendu de 2 p. d'eau, conduit à des résultats plus satisfaisants : l'oxydation est rapide et engendre successivement les acides *mésitylénique*, *uvitique* et *trimésique*.

Lorsque l'ébullition est prolongée pendant 18 à 20 heures, puis que l'on soumet le liquide à la distillation, après l'avoir étendu d'eau, l'acide mésitylénique passe avec les vapeurs aqueuses et se dépose en cristaux dans le réfrigérant. Pour le purifier et le débarrasser de la petite quantité d'acide uvitique qu'il renferme, on le fait bouillir avec un peu d'étain et d'acide chlorhydrique, on filtre, on lave à l'eau le résidu, on le dissout dans le carbonate de soude et on le précipite par l'acide chlorhydrique ; une seule cristallisation dans l'alcool suffit alors pour l'amener à l'état de pureté parfaite. Il prend naissance d'après l'équation suivante :

$$C^{18}H^{12} + 3\,O^{2} = C^{18}H^{10}O^{4} + H^{2}O^{2},$$

oxydation comparable à celle qui change le toluène en acide benzoïque :

$$C^{14}H^{8} + 3\,O^{2} = C^{14}H^{6}O^{4} + H^{2}O^{2}.$$

L'acide mésitylénique est peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'alcool ; l'eau bouillante l'abandonne en petites aiguilles très fines, l'alcool en prismes rhomboïdaux obliques. Il fond à 166° et se volatilise sans décomposition à une température plus élevée. L'acide nitrique fumant le transforme en acide nitromésitylénique,

$$C^{18}H^{9}(AzO^{4})O^{4},$$

corps qui cristallise avec une remarquable facilité.

Bouilli pendant deux ou trois heures avec 1 p. de bichromate de potassium et 3 p. d'acide sulfurique étendu de trois fois son volume d'eau, l'acide mésitylénique

s'oxyde rapidement; il passe de l'acide acétique à la distillation et il reste comme résidu un nouveau composé, l'acide trimésique :

$$C^{18}H^{10}O^4 + 6\,O^2 = C^{18}H^6O^{12} + 2H^2O^2.$$

Comme il est mélangé avec un autre acide, on dissout le produit brut dans l'ammoniaque et on précipite par le chlorure de baryum le trimésate de baryum, que l'on décompose ensuite par l'acide chlorhydrique.

La liqueur barytique, séparée du trimésate, traitée par l'acide chlorhydrique, laisse déposer un acide très stable, l'acide uvitique, identique avec celui qui a été obtenu par Funckh en faisant bouillir l'acide pyruvique avec la baryte :

$$C^{18}H^{10}O^4 + 5O^2 = H^2O^2 + C^{18}H^8O^8.$$

Fittig et Furtenbach se sont assurés que l'acide uvitique prend directement naissance lorsque l'on oxyde le mésitylène avec de l'acide nitrique étendu.

L'acide uvitique est assez soluble dans l'eau bouillante, qui l'abandonne par refroidissement en fines aiguilles groupées en étoiles. Il est peu soluble dans l'eau froide, soluble dans l'alcool et dans l'éther, mais moins que l'acide mésitylénique. Il fond à 287-288° et peut être sublimé à une température plus élevée. L'acide trimésique est tribasique, cristallise en prismes assez gros, transparents, solubles dans l'eau et dans l'alcool, moins solubles dans l'éther. Il fond vers 300° et peut se sublimer, même avant sa fusion complète, en aiguilles incolores, sans dépôt de charbon. Chauffé avec cinq fois son poids de chaux vive, il donne de la benzine à la distillation :

$$C^{18}H^6O^{12} = 3C^2O^4 + C^{12}H^6.$$

Dérivés chlorés.

Lorsque l'on fait passer un courant de chlore dans du mésitylène jusqu'à ce qu'il se dépose des aiguilles cristallines, on obtient un dérivé trichloré, $C^{18}H^9Cl^3$, qui cristallise dans l'éther en petits prismes quadrangulaires, dont l'aspect rappelle celui du sulfate de quinine; la potasse alcoolique ne les attaque pas et on peut les volatiliser sans altération dans des vapeurs ammoniacales sèches (Kane).

Cette étude a été reprise en 1869 par Fittig et Hoogewerff.

Lorsque l'on fait réagir le chlore sur le mésitylène, trois dérivés chlorosubstitués prennent naissance simultanément; on lave à la soude le produit de la réaction et on le dissout dans l'alcool bouillant. Par le refroidissement, le dérivé trichloré se dépose; on le purifie par plusieurs cristallisations dans l'alcool.

L'eau mère, débarrassée par évaporation de la plus grande partie de l'alcool qu'elle contient, est précipitée par l'eau, ce qui fournit les deux autres dérivés, que l'on sépare par cristallisations fractionnées.

1° Le *chloromésitylène*, $C^{18}H^{11}Cl$, en atomes,

$$C^6H^2Cl \left\{ \begin{array}{l} CH^3 \\ CH^3 \\ CH^3 \end{array} \right.$$

est un liquide incolore, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther, bouillant à 204-206°.

L'acide nitrique fumant l'attaque avec énergie et le transforme en deux corps nitrés que l'on sépare, par cristallisations fractionnées, au moyen de l'alcool.

Le *mononitrochloromésitylène* $C^{18}H^{10}(AzO^4)Cl$, en atomes,

$$C^6H(AzO^2)Cl(CH^3)^3,$$

reste dans les eaux mères alcooliques; celles-ci par évaporation, l'abandonnent en aiguilles fusibles à 56-57°.

Le *dinitrochloromésitylène*, $C^{18}H^9(AzO^4)Cl$, en atomes,

$$C^6(AzO^2)^2Cl(CH^3)^3,$$

s'obtient surtout comme produit principal, par l'action de l'acide fumant sur le monochloromésitylène. Il cristallise dans l'alcool en aiguilles incolores, fusibles à 178-179°, sublimables sans décomposition.

Attaqué par le bichromate de potassium et l'acide sulfurique, le monochloromésitylène ne donne guère que de l'acide acétique; avec l'acide nitrique ordinaire, étendu de 2 volumes d'eau, il se change en acide monochloromésitylénique, $C^{18}H^9ClO^4$, poudre blanche peu soluble dans l'eau, même à l'ébullition, très soluble dans l'alcool, qui l'abandonne en prismes clinorhombiques bien déterminés. Cet acide distille avec la vapeur d'eau, mais difficilement; à 220°, il brunit sans fondre et ne peut être sublimé.

2° Le *dichloromésitylène*, $C^{18}H^{10}Cl^2$, en atomes,

$$C^6HCl^2 \left\{ \begin{array}{l} CH^3 \\ CH^3 \\ CH^3, \end{array} \right.$$

cristallise dans l'alcool en magnifiques prismes incolores, brillants, fusibles à 59°, bouillant sans altération à 243-244°. Il est volatil, très soluble dans l'éther et la benzine, assez soluble dans l'alcool froid, difficilement oxydable.

3° Le trichloromésitylène de Kane, $C^{18}H^9Cl^3$, en atomes,

$$C^6Cl^3 \left\{ \begin{array}{l} CH^3 \\ CH^3 \\ CH^3, \end{array} \right.$$

se forme exclusivement sous l'influence d'un excès de chlore.

Très peu soluble dans l'alcool, même à chaud, il se dissout en abondance dans l'éther. L'alcool bouillant le dépose en longues aiguilles, fusibles à 204-205°, sublimables en longs cristaux brillants. Il est très stable, car il est à peine attaqué par l'acide nitrique ordinaire, par un mélange de bichromate de potassium et d'acide sulfurique, et même par une solution alcaline de permanganate de potassium.

Dérivés bromés.

Le brome agit énergiquement sur le mésitylène et donne naissance aux trois composés suivants :

1° Le *bromomésitylène*, $C^{18}H^{11}Br$.

Pour le préparer, on ajoute lentement le brome, en proportions équivalentes, dans le carbure bien refroidi; après avoir lavé le liquide avec une dissolution alcaline, on le soumet à la distillation; il passe d'abord du mésitylène non altéré, puis en liquide rouge, et, en dernier lieu, vers 220-230°, le produit cherché.

C'est un liquide huileux, incolore, ayant une odeur légèrement aromatique, bouillant à 225°, possédant à 10° une densité égale à 1,3191; il se congèle dans un mélange réfrigérant en une masse cristalline qui fond à —1°.

Lorsqu'on l'attaque à froid par l'acide nitrosulfurique, il se transforme en mononitro et dinitrobromomésitylène. Après un lavage à l'eau, on reprend ce mélange par l'alcool bouillant : le composé dinitré se dépose en fins cristaux par le refroidissement, tandis que l'eau mère, par évaporation, puis par cristallisation fractionnée, abandonne le dérivé mononitré, à l'état de pureté, sous forme de cristaux incolores qui fondent à 54°.

Le dinitromésitylène, purifié par cristallisation dans l'alcool, est constitué par des aiguilles incolores, peu solubles, fondant à 189-190°.

Oxydé par l'acide chromique, le bromomésitylène se transforme en acide bromomésitylénique, $C^{18}H^{9}BrO^{4}$, corps très peu soluble dans l'eau, même à chaud, soluble dans l'alcool, cristallisant en prismes clinorhombiques qui fondent à 212° et qui se subliment en belles aiguilles à une température plus élevée.

2° Le *dibromomésitylène* $C^{18}H^{10}Br^{2}$.

Il se forme en petite quantité dans la préparation précédente : lorsque l'on a porté la température jusqu'à 250°, il reste comme résidu dans la cornue, accompagné d'un peu du dérivé tribromé; on le purifie par cristallisation dans l'alcool.

Il cristallise en longues aiguilles incolores, fusibles à 60° et pouvant distiller sans altération vers 285°.

3° Le *tribromomésitylène*, $C^{18}H^{9}Br^{3}$.

Il se forme lorsque l'on attaque le mésitylène par le brome en excès (Cahours et Hofmann). Il est très peu soluble dans l'alcool, même à chaud; la benzine le dissout mieux et l'abandonne en petits cristaux clinorhombiques, transparents, fusibles à 224°.

Dérivés nitrés.

Ils ont été étudiés par Cahours et Hofmann, puis, plus récemment, par Fittig.

1° *Nitromésitylène*, $C^{18}H^{11}(AzO^{4})$.

Lorsque l'on chauffe au bain-marie un mélange de mésitylène et d'acide nitrique d'une densité de 1,38, la réaction commence bientôt et se continue d'elle-même. Lorsqu'elle est terminée, en ajoutant beaucoup d'eau, il se sépare un produit huileux que l'on distille avec de l'eau; il passe d'abord du mésitylène, puis, entre 220° et 250°, un produit qui ne tarde pas à se prendre en masse cristalline; il ne reste plus qu'à purifier cette dernière par cristallisation dans l'alcool.

Le nitromésitylène se forme aussi en quantité notable dans la préparation de l'acide mésitylénique; il passe même au commencement de la distillation avec la vapeur d'eau, lorsque l'on purifie cet acide.

Cristallisé dans l'alcool, il est sous forme de beaux prismes, épais, brillants et

transparents, ordinairement légèrement jaunâtres. Il est assez soluble dans l'alcoo froid, très soluble dans l'alcool bouillant ; il fond à 41° et bout sans décomposition vers 250°. Il se distingue donc nettement de ses deux isomères, le nitrocumène qui est liquide, et le pseudonitrocumène qui fond seulement à 71°.

Attaqué à l'ébullition par l'étain et l'acide chlorhydrique, il fournit par réduction l'*amidomésitylène* (*Mésidine*), $C^{18}H^{11}(AzH^2)$, liquide huileux qui ne se concrète pas au voisinage de zéro.

2° *Dinitromésitylène* $C^{18}H^{10}(AzO^4)^2$.

Il se prépare en faisant tomber peu à peu l'hydrocarbure dans l'acide nitrique fumant et refroidi ; on ajoute de l'eau, on lave la masse caséeuse qui se sépare et on la fait cristalliser dans l'alcool (Hofmann).

Longs cristaux orthorhombiques, brillants, incolores, fondant à 86°. Chauffés avec de l'étain et de l'acide chlorhydrique concentré, ils se dissolvent dans ce mélange, à l'état de chlorhydrate de mésitylène-diamine ; la solution de ce sel, suffisamment concentrée, fournit par l'ammoniaque la base elle-même, qui cristallise dans l'alcool en prismes clinorhombiques fondant à 90°.

3° *Trinitromésitylène* $C^{18}H^9(AzO^4)^3$.

Il s'obtient en attaquant le carbure par le mélange nitrosulfurique.

Il cristallise dans l'alcool en aiguilles minces ; dans l'acétone, en grands prismes incolores et transparents. Il fond à 230-232°. Il est presque insoluble à froid dans l'alcool, et même très peu soluble dans l'acool bouillant, ce qui le distingne du dérivé dinitré.

Bouilli avec une solution concentrée d'ammoniaque, dans laquelle on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré, en se servant d'un appareil à reflux, il donne par réduction de la dinitromésitylamine et de la nitromésitylène-diamine.

2°

PSEUDOCUMÈNE.

Syn. : *Triméthylbenzine non symétrique* (1 : 3 : 4).

On l'a rencontré, comme on l'a vu plus haut, dans le goudron de houille. Il a été préparé synthétiquement par Fittig et Ernst au moyen du xylol bromé, de l'iodure de méthyle et du sodium, les deux variétés *para* et *méta* le fournissant également. Il en est de même lorsque l'on attaque le bibromotoluène, bouillant à 240°, avec le sodium et l'iodure de méthyle en solution benzinique; enfin, lorsque l'on attaque de la même manière le dibromoxylène pour le changer en durol, on obtient accessoirement une certaine quantité de pseudocumène (Jannasch).

Le cumène du goudron de houille étant un mélange de mésitylène et de pseudocumène, on peut opérer la séparation de ces deux corps en transformant leurs dérivés sulfuriques en amides, que l'on sépare ensuite par cristallisation fractionnée.

L'amide du pseudocumène, qui est beaucoup moins soluble dans l'alcool que son isomère, reproduit son générateur par distillation sèche, ou avec l'acide chlorhydrique, à la températnre de 175°. La proportion des deux isomères est d'ailleurs variable suivant la provenance du goudron de houille (Jacobsen).

Si l'on ne tient pas à séparer le mésitylène, on peut suivre la marche suivante : l'acide pseudocumène-sulfureux est préparé à l'état de pureté par une série de cristallisations dans l'acide sulfurique étendu, liquide qui dissout beaucoup plus facilement l'isomère mésitylénique.

Le pseudocumène est un liquide à odeur aromatique, différente de celle de la benzine et du toluène. Il bout à 166°. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Oxydé par l'acide azotique convenablement étendu, il fournit deux acides xyliques, monobasiques et isomériques, $C^{18}H^{10}O^4$, et un acide bibasique, l'acide xylidique, $C^{18}H^8O^8$ (Fittig).

Un mélange d'acide sulfurique ordinaire et d'acide fumant le transforme en acide ***sulfopseudocuménique***, que l'on transforme aisément en sel barytique, corps blanc, grenu, contenant une molécule d'eau de cristallisation, beaucoup moins soluble dans l'eau et dans l'alcool que son isomère.

L'acide pseudosulfocuménique, retiré du sel précédent, se dédouble par distillation en acide sulfurique et en pseudocumène.

Le pseudosulfocumènate de sodium donne avec le perchlorure de phosphore un chlorure que le zinc et l'acide sulfurique changent en sulfhydrate de cumyle, $C^{18}H^{12}S^2$ (Beilstein et Kögler).

Les dérivés bromés et nitrés sont surtout caractéristiques.

Le brome réagit énergiquement sur le pseudocumène, mais les corps qui en résultent sont encore peu connus.

Le *dérivé monobromé*, $C^{18}H^{11}Br$, est sous forme de paillettes brillantes, fusibles à 72°-73°.

Le *dérivé dibromé*, $C^{18}H^{10}Br^2$, obtenu par l'action du brome sur le précédent, est liquide à la température ordinaire (Fittig).

Le *dérivé tribromé*, $C^{18}H^9Br^3$, cristallise dans l'alcool en aiguilles aciculaires, fusibles à 225°.

Les dérivés nitrés ont été étudiés par Schœfer, Fittig et Laubinger.

Le *dérivé mononitré*, $C^{18}H^{11}(AzO^4)$, se présente sous la forme de prismes fusibles à 71° bouillant à 265°.

Le *dérivé dinitré*, $C^{18}H^{10}(AzO^4)^2$, ne paraît pas avoir été obtenu jusqu'ici à l'état de pureté.

Le *dérivé trinitré*, $C^{18}H^9(AzO^4)^3$, est très caractéristique. On l'obtient avec le mélange nitrosulfurique. Cristallisé dans l'alcool bouillant, il est sous forme d'aiguilles incolores, groupées en étoiles, fusibles à 185°.

Le dérivé trinitré obtenu du carbure de la houille par Beilstein et Kögler, fondant à 220°, est un mélange; car par des distillations répétées, il se scinde en deux produits, l'un fusible à 185°, l'autre à 232° et constituant le trinitromésitylène (Warckenroder).

Traité par le sulfhydrate d'ammoniaque, le trinitro-pseudocumène fournit l'amidodinitro-pseudocumène, base qui cristallise en prismes d'un jaune d'or.

Indépendamment de ces produits de substitution, Fittig a encore décrit un dérivé bromonitré, le dinitrobromo-pseudocumène,

$$C^{18}H^9Br(AzO^4)^2,$$

qui se présente sous forme d'une poudre cristalline, fusible à 214°-216°, très peu soluble dans l'alcool bouillant, qui l'abandonne en aiguilles par le refroidissement.

ÉTHYLMÉTHYLBENZINES.

Formules { Équiv. . . . . $C^{18}H^{12} = C^{12}H^{4}[C^{2}H^{2}(C^{4}H^{6})]$
Formules { Atom. . . . . $C^{9}H^{12} = C^{6}H^{4} \begin{cases} CH^{3} \\ CH^{2}\text{-}CH^{3}. \end{cases}$

Syn. : *Éthyltoluol*. — *Benzine méthyléthylique*.

On en connaît deux espèces, qui répondent aux variétés *méta* et *para*.

Le *méta-éthyltoluol* (Méta-éthylméthylbenzine) a été préparé par Wroblevsky en faisant bouillir, dans un appareil à reflux, avec un excès de sodium, une solution éthérée contenant en proportions équimoléculaires du bromure d'éthyle et du métabromotoluène (dérivé de la bromoparatoluidine). Après 48 heures d'action, on procède à une distillation fractionnée et on rectifie sur le sodium.

Ce carbure bout à 158°-159° ; sa densité à 20° est égale à 0.869. Oxydé par le bichromate de potassium et l'acide sulfurique, il se transforme en acide isophtalique, $C^{16}H^{6}O^{8}$.

L'acide sulfurique fumant donne deux acides sulfoconjugués, α et β, dont le premier forme avec la baryte un sel bien cristallisé, contenant 6 molécules d'eau, peu soluble dans l'eau, tandis que le sel barytique β est au contraire très soluble et ne retient que trois molécules d'eau (Wroblevsky).

Le *para-éthytoluol* s'obtient en attaquant par le sodium un mélange de parabromotoluène et d'iodure d'éthyle dans une solution de benzine pure. Il ne faut opérer que sur 25 à 50 grammes de produit pour que le rendement soit avantageux.

Il bout à 161°-162° et ne se solidifie pas dans un mélange réfrigérant. Il fournit à l'oxydation de l'acide paratoluique.

Traité par l'acide nitrique fumant, il donne un liquide oléagineux qui laisse déposer, dans une atmosphère sèche, des cristaux prismatiques; ceux-ci, purifiés par cristallisation dans l'alcool, se déposent en beaux cristaux tabulaires, fusibles à 52°, paraissant appartenir au type clinorhombique. C'est un dérivé dinitré, le *dinitro-para-éthyltoluène*, $C^{18}H^{10}(AzO^{4})^{2}$.

La portion qui reste liquide possède la même composition et paraît constituer un dérivé isomérique.

Ces deux corps, attaqués par le mélange nitrosulfurique, se changent en un seul composé trinitré, $C^{18}H^{9}(AzO^{4})^{3}$, peu soluble dans l'alcool froid, et dont la solution alcoolique dépose à froid des prismes durs, groupés en étoiles.

Le para-éthyltoluène, traité directement par l'acide nitrosulfurique, donne le même dérivé, mais le rendement est plus faible qu'en prenant pour point de départ les dérivés dinitrés (Jannasch et Dieckmann).

PROPYLBENZINES.

Formules { Équiv. . . . . $C^{18}H^{12} = C^{12}H^{4}(C^{6}H^{8})$
Atom. . . . . $C^{9}H^{12} = C^{6}H^{5}-C^{3}H^{7}$.

On en connaît deux variétés, la propylbenzine normale et l'isopropylbenzine.

1° *Propylbenzine normale.*

Elle a été préparée synthétiquement par Fittig, Schœfer et König, en traitant par le sodium un mélange de bromure de propylène ordinaire et de monobromobenzol (1869).

Elle a été obtenue depuis, en 1877, par Paterno et Spica, au moyen du chlorure de benzyle et du zinc-éthyle. A cet effet, on fait tomber goutte à goutte le chlorure sur le zinc-éthyle légèrement chauffé; la réaction terminée, on ajoute de l'eau pour décomposer le zinc-éthyle en excès, de l'acide chlorhydrique pour dissoudre l'oxyde de zinc, puis on distille dans un courant de vapeur d'eau. On recueille une huile légère, que l'on dessèche sur du chlorure de calcium et que l'on rectifie, par distillation fractionnée, après un contact suffisamment prolongé sur du sodium.

Obtenue par ce dernier procédé, la propylbenzine bout à 156°,5-157°,5, et sa densité à zéro est égale à 0,881.

La propylbenzine de Fittig est évidemment identique avec le produit précédent : c'est un liquide incolore, fortement réfringent, d'une odeur agréable, bouillant à 157°.

2° *Isopropylbenzine.*

L'*isopropylbenzine* n'est autre chose que le *cumène* obtenu par Gerhardt et Cahours en distillant l'acide cuminique avec de la chaux ou de la baryte.

Liebermann l'a préparée synthétiquement en faisant réagir le zinc-méthyle sur le chlorure de benzylidène : le produit, rectifié sur le sodium, bout à 152°,5-153° et possède à 17°,5 une densité égale à 0,8657.

Elle a encore été obtenue synthétiquement :

Par Gustavson, au moyen de la benzine, du bromure de propyle normal ou d'isopropyle, en présence du bromure d'aluminium;

Par Silva, en faisant passer un courant de chlorure d'isopropyle dans la benzine additionnée de chlorure d'aluminium;

Par Jacobsen, au moyen de l'iodure d'isopropyle, de la bromobenzine et du sodium.

Le métal attaque difficilement ce dernier mélange. Pour réussir, il faut déposer du sodium en cristaux brillants à la surface de l'iodure, puis verser avec précaution sur le tout de la bromobenzine dissoute dans 6 fois son poids d'éther anhydre. La réaction se fait avec lenteur, à mesure que les dissolutions se diffusent. Après 4 jours, on chauffe au réfrigérant ascendant, puis on distille ; il passe d'abord de l'iodure d'isopropyle, puis du cumène et enfin une petite quantité de diphényle.

Le cumène est un liquide incolore, plus léger que l'eau, d'une odeur forte et agréable. Il bout à 151°,4 (Gerhardt); sa densité de vapeur est de 3,96. Il est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, l'éther, les huiles essentielles; il dissout bien les corps gras et les résines.

L'acide chromique le transforme en acide benzoïque.

D'après Cahours et Gerhardt, son dérivé sulfurique s'obtient en versant sur 1 partie de cumène 2 parties d'acide sulfurique de Nordhausen. On abandonne le mélange à lui-même pendant le temps nécessaire pour que la dissolution soit complète; on ajoute alors 4 volumes d'eau et on sature avec du carbonate de barynm. Par concentration, il se dépose des cristaux nacrés, doués d'un grand éclat.

En attaquant le sulfocuménate de sodium par le perchlorure de phosphore, on obtient le chlorure sulfocuménique, liquide huileux que le zinc et l'acide sulfurique étendu convertissent en un corps solide, fondant à 86°-87°, le sulfhydrate de cumyle, $C^{18}H^{12}S^2$.

Le cumène se dissout dans l'acide nitrique fumant, avec élévation de température et dégagement de vapeurs nitreuses ; en ajoutant de l'eau, on précipite un composé nitré, le *nitrocumène*,

$$C^{18}H^{11}(AzO^4),$$

huile jaunâtre, pesante, d'une odeur peu agréable de nitrobenzine, dont la solution alcoolique est réduite par le sulfhydrate d'ammoniaque, avec production de cumidine.

Le *binitrocumène*, $C^{18}H^{10}(AzO^4)^2$, prend naissance sous l'influence du mélange nitrosulfurique ; l'action est assez lente et il faut renouveler plusieurs fois les acides pour la terminer.

Il cristallise de sa solution alcoolique en lames incolores que le sulfhydrate d'ammoniaque convertit en nitrocumidine.

Lorsque l'on chauffe au bain-marie le cumène avec un mélange d'acide nitrique et sulfurique fumants, et que l'on verse le tout dans l'eau, après quelques heures d'action, il se précipite un liquide huileux; on le lave à l'eau alcaline et on le fait cristalliser dans l'alcool. Cette solution alcoolique abandonne peu à peu de beaux cristaux prismatiques, brillants, aiguillés : c'est le *trinitrocumène*,

$$C^{18}H^9(AzO^4)^3.$$

Dans les mêmes conditions, le propylbenzine ne fournit qu'un dérivé trinitré oléagineux (Fittig, Schœfer et König).

En présence d'un excès de brome, le cumène se convertit, au bout de quelques semaines, en un beau corps cristallisé, $C^{18}H^7Br^5$, qui se présente en aiguilles brillantes, incolores, fusibles à 97°, tandis que son isomère ne fournit qu'un dérivé tétrabromé, sous forme d'une huile épaisse.

V

CARBURES $C^{20}H^{14}$

Historique.

Plusieurs corps isomériques répondent à cette formule.

Le premier d'entre eux, auquel on a donné le nom de *cymène*, a été retiré en 1841, par Gerhardt et Cahours, de l'essence de thym ; puis Dumas et Delalande l'ont obtenu en déshydratant le camphre des Laurinées par le chlorure de zinc ou l'anhydride phosphorique. On a ensuite signalé sa présence dans plusieurs essences naturelles. Mansfield a cru retrouver le même corps dans les portions volatiles des huiles de houilles qui passent de 170° à 180° ; mais, d'après Beilstein, ce corps serait un isomère du térébenthène. G. Greville a obtenu un carbure $C^{20}H^{14}$ en traitant alternativement, par le brome et le sodium, la caoutchine et l'essence de térébenthine, dernière substance qui perd volontiers 2 équivalents d'hydrogène sous l'influence de plusieurs réactifs, par exemple lorsque l'on fait passer ses vapeurs, mélangées à de l'acide carbonique, dans un tube chauffé au rouge (Deville). Plusieurs produits naturels, comme l'essence d'absinthe, fournissent du cymène sous l'influence de divers réactifs, comme l'acide sulfurique, l'anhydride phosphorique, le potassium, etc.

Aujourd'hui, on distingue cinq métamères répondant à la formule du cymène ; le premier est solide, les quatre autres sont liquides à la température ordinaire. Chacun de ces métamères présente un ou plusieurs isomères, plus ou moins rapprochés, qui ont été préparés synthétiquement par différents chimistes.

1°

TÉTRAMÉTHYLBENZINES.

Formules { Équiv. . . . . $C^{20}H^{14}$
{ Atom. . . . . $C^{10}H^{14} = C^6H^2(CH^3)^4$.

Syn. : *Durol*. — *Benzine tétraméthylique symétrique* (1 : 2 : 4 : 5)

En 1870, Jannasch et Fittig ont obtenu ce composé en attaquant par le sodium une solution éthérée de pseudo-cumène bromé et d'iodure de méthyle :

$$C^{18}H^{11}Br + C^2H^3I + Na^2 = 2NaI + C^{18}H^{10}(C^2H^4).$$

On laisse le tout en contact pendant quelques jours, avant de soumettre le liquide à la distillation ; après plusieurs fractionnements, on recueille, entre 185° et 190°, un produit qui cristallise presque complètement par le refroidissement ; on le purifie par expression et on le soumet une dernière fois à la distillation. Les auteurs lui ont donné le nom de *Durol*, parce qu'il représente le premier carbure solide connu appartenant à la série de la benzine.

La méthode suivante de préparation est plus avantageuse : on traite la diméthyl-

benzine dibromée, dissoute dans la benzine, par l'iodure de méthyle et le sodium ; on chauffe le mélange au bain-marie, dans un récipient muni d'un réfrigérant ascendant, puis on sépare le durol, par distillation fractionnée, de la triméthylbenzine qui prend naissance simultanément (Jannasch) :

$$C^{16}H^{8}Br^{2} + 2C^{2}H^{3}I + 4Na = 2NaI + 2NaBr + C^{20}H^{14}.$$

Le durol apparaît encore dans l'action du chlorure de méthyle sur le toluène, en présence du chlorure d'aluminium, suivant la méthode de Friedel et Krafts (Ador et Rilliet), tirant sans doute ici son origine du pseudo-cumène, qui se forme tout d'abord dans cette réaction.

D'après de Montgolfier, on le retrouve en petite quantité lorsqu'on dirige des vapeurs d'essence de térébenthine à travers un tube de verre peu fusible, chauffé au-dessus du rouge sombre.

La tétraméthylbenzine se présente sous la forme de cristaux incolores, fusibles à 79°-80°, facilement solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine ; elle bout à 190° et distille aisément dans un courant de vapeur d'eau.

Avec l'acide azotique étendu, elle se transforme en acide *durylique* et en acide *cumidique*, $C^{20}H^{10}O^{8}$. Ce dernier corps cristallise bien, ainsi que ses sels. Il est à peine soluble dans la benzine et dans l'éther, assez soluble dans l'alcool bouillant ; il se sublime à une température élevée, en cristaux limpides et brillants, sans entrer en fusion (Jannasch).

L'acide nitrique concentré la dissout à froid ; la solution, précipitée par l'eau, abandonne des flocons blancs constituant un dérivé dinitré, le *dinitrodurol*, $C^{20}H^{12}(AzO^{4})^{2}$; en atomes, $C^{6}(AzO^{2})^{2}(CH^{3})^{4}$.

Ce corps cristallise dans l'alcool en prismes rhomboïdaux brillants et incolores, solubles dans l'éther, moins facilement dans la benzine et difficilement dans l'alcool, même bouillant. Il fond à 205° et se sublime en aiguilles brillantes (Jannasch et Fittig).

Dissoute à froid dans un excès de brome, elle donne un produit qui, après des lavages à la soude et à l'eau, est à peine soluble dans l'alcool froid, peu soluble dans l'alcool bouillant ; ce dernier l'abandonne par refroidissement en longues aiguilles soyeuses, déliées et fragiles, fondant à 199° et se sublimant sans décomposition. C'est le *dibromodurol*, $C^{20}H^{12}Br^{2}$; en atomes, $C^{6}Br^{2}(CH^{3})^{4}$.

En attaquant une solution de durol, dans du chlorure de benzoyle, par du chlorure d'aluminium, et en élevant peu à peu la température jusqu'à 120°, il se dégage beaucoup d'acide chlorhydrique et on obtient la *durylbenzoyle*, $C^{34}H^{18}O^{2}$; en atomes,

$$C^{6}H(CO\text{-}C^{6}H^{5})(CH^{3})^{4},$$

corps qui cristallise dans l'alcool en petits prismes circulaires. Il se forme en même temps une diacétone, le *durène-dibenzoyle*, $C^{48}H^{22}O^{4}$; en atomes,

$$C^{6}\text{-}(CO\text{-}C^{6}H^{5})^{2}(CH^{3})^{4},$$

qui est peu soluble dans l'alcool bouillant et que la benzine laisse déposer en petits prismes fusibles à 269°-270° (Ador, Crafts et Friedel).

Réduit par l'acide iodhydrique, vers 200°, le durylbenzoyle fournit un nouvel hydrocarbure cristallisant en aiguilles fusibles à 60°,5, bouillant au voisinage de

300° et répondant à la formule $C^{24}H^{20}$. Attaqué par le brome, le même corps donne, entre autres produits, du durol monobromé et du durol bibromé fondant à 202°-203°.

Jannasch a décrit un isomère du durol le β-*durol* ou *benzine tétraméthylique non symétrique* (1 : 3 : 4 : 5).

Cet isomère se prépare en chauffant dans un bain de paraffine 25 parties de mésitylène bromé, 40 parties d'iodure de méthyle, 14 parties de sodium et 25 parties de benzine. La réaction ne commence que vers 150° ; lorsqu'elle est terminée, on isole, par distillation fractionnée, un carbure bouillant vers 195° et ne se solidifiant pas dans un mélange réfrigérant.

Le brome réagit immédiatement sur le β-durol et le transforme en un dérivé dibromé, peu soluble dans l'alcool froid, cristallisant en aiguilles brillantes, fusibles à 199°. L'acide nitrique l'oxyde en fournissant deux acides isomériques répondant à la formule $C^{20}H^{12}O^{4}$.

Dans l'action du chlorure de méthyle sur le toluène, en présence du chlorure d'aluminium, Ador et Rilliet sont parvenus à isoler un liquide bouillant à 185°-190°, ne se solidifiant pas à —18°, donnant avec le brome un dérivé fusible à 199°, et avec l'acide nitrique un dérivé nitré fusible à 165° ; il est probable que ce corps est du β-durol.

2°

DIMÉTHYLÉTHYLBENZINE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{20}H^{14} = C^{16}H^{8}(C^{4}H^{6})$
{ Atom. . . . . $C^{10}H^{14} = C^{6}H^{3}(CH^{3})^{2}(C^{2}H^{5})$.

Syn. : *Éthylxylène*.

On a décrit deux diméthyléthylbenzines isomériques : le *xylol éthylique symétrique* (1 : 3 : 5), correspondant au mésitylène, et le *xylol éthylique non symétrique* (1 : 2 : 4), correspondant au pseudo-cumène. Elles s'obtiennent toutes les deux en attaquant par le bromure d'éthyle et le sodium les deux bromoxylols isomériques.

D'après Jacobsen, la première se prépare en traitant par l'acide sulfurique un mélange d'acétone, $C^{6}H^{6}O^{2}$, et de méthylacétone, $C^{8}H^{8}O^{2}$; ou encore avec du xylol bromé symétrique, du bromure d'éthyle et du sodium, en solution éthérée (Wroblevsky). C'est un liquide bouillant à 185°, qui reste liquide à —20° et qui a pour densité 0,861 à 20°.

L'acide chromique l'oxyde complètement, mais l'acide nitrique étendu de deux parties d'eau le transforme, après plusieurs heures d'ébullition, en un mélange d'acide mésitylénique et d'acide oxyuvitique, $C^{18}H^{8}O^{8}$ (Wroblevsky).

Holtmeyer paraît l'avoir obtenu à l'état impur, dès l'année 1867, dans la préparation du mésitylène, en saturant de l'acétone commerciale par de l'acide chlorhydrique.

L'*éthylxylène non symétrique* a été obtenu, par Ernst et Fittig, en faisant réagir le sodium sur un mélange de xylène bromé et d'iodure d'éthyle délayé dans l'éther. Par distillation fractionnée, on isole un liquide qui bout à 183°-184° et qui a pour densité 0,8783 à la température de 20°.

Chauffé doucement avec un mélange nitrosulfurique, il donne un dérivé trinitré, $C^{20}H^{11}(AzO^{4})^{3}$, qui cristallise au sein de l'alcool en aiguilles groupées, fondant à 119°.

L'acide sulfurique fumant fournit un acide sulfoconjugué, $C^{20}H^{14}S^{2}O^{6}$; le brome

un dérivé monobromé liquide, puis des dérivés bromés supérieurs cristallisés. Oxydé avec l'acide chromique, il engendre surtout de l'acide acétique et une petite quantité d'un acide solide, qui paraît être un homologue supérieur de l'acide téréphtalique.

5°

DIÉTHYLBENZINE.

Formule { Équiv. . . . . $C^{20}H^{14} = C^{12}H^{4}[C^{4}H^{4}(C^{4}H^{6})]$.
Atom . . . . . $C^{10}H^{14} = C^{6}H^{4}(C^{2}H^{5})^{2}$.

Syn. : *Paradiéthylbenzol.*

Obtenu par Fittig et König en faisant réagir le sodium sur un mélange d'éthylbenzine bromée et d'éther bromhydrique.

Purifié par cristallisation fractionnée, il se présente sous la forme d'un liquide incolore, bouillant à 178°-179°, ayant pour densité 0,87 à 15°.

A l'oxydation, il se change en acide éthylbenzoïque, $C^{14}H^{4}(C^{4}H^{5})O^{4}$, fusible à 110°-111°,

$$C^{20}H^{14} + 6\ O^{2} = C^{18}H^{10}O^{4} + C^{2}O^{4} + 2H^{2}O^{2},$$

lequel se transforme ensuite par une oxydation plus avancée en acide téréphtalique :

$$C^{18}H^{10}O^{4} + 6\ O^{2} = C^{16}H^{6}O^{8} + C^{2}O^{4} + 2H^{2}O^{2}.$$

Il ne se forme pas d'acide toluique dans cette réaction, ce qui différencie nettement la diéthylbenzine du cymène ordinaire.

La diéthylbenzine est attaquée par l'acide nitrique fumant, avec formation d'un dérivé nitré. Elle se dissout facilement dans l'acide sulfurique fumant, avec production d'acide diéthylbenzylsulfurique (diéthylbenzylsulfureux), $C^{20}H^{14}S^{2}O^{6}$, acide soluble dans l'eau, cristallisant en lames incolores et dont le sel de potassium cristallise en fines aiguilles. Un mélange d'acide sulfurique et d'acide chromique la transforme à chaud en acide téréphtalique.

Balsohn a isolé une diéthylbenzine d'une odeur agréable, bouillant à 179°-185°, dans la fixation de l'éthylène sur la benzine tenant en dissolution du chlorure d'aluminium. Soumise à l'action de l'acide chlorochromique, en solution sulfocarbonique, elle a donné une combinaison cristalline répondant à la formule

$$C^{20}H^{14}2\ (Cr^{2}O^{4}Cl^{2}),$$

laquelle est décomposée par l'eau avec production d'une aldéhyde, $C^{20}H^{12}O^{2}$, facilement oxydable à l'air et possédant l'odeur de l'essence de cumin. C'est un corps nouveau, l'aldéhyde *phénéthylacétique* (Etard) :

$$C^{12}H^{4}[C^{4}H^{4}(C^{4}H^{4}O^{2})].$$

D'après Aschenbrandt, l'hydrocarbure de Fittig et Kœnig est un mélange de dérivés *para* et *ortho*.

L'auteur prépare la variété *para*, à l'état de pureté, en faisant réagir le sodium sur la paradibromobenzine et l'iodure d'éthyle :

$$C^{12}H^{4}Br^{2} + 2C^{4}H^{5}I + 4Na = 2NaI + 2NaBr + C^{12}H^{4}[C^{4}H^{4}(C^{4}H^{6})].$$

Ainsi préparée, c'est un liquide incolore, doué d'une odeur agréable, très réfringent, bouillant à 181°-182°. Oxydé par l'acide nitrique étendu, il donne de l'acide para-éthylbenzoïque que l'on peut nitrer facilement au moyen de l'acide azotique fumant.

4°

MÉTHYLPROPYLBENZINES.

Formule { Équiv. . . . . $C^{20}H^{14} = C^{12}H^{4}[C^{2}H^{2}(C^{6}H^{8})]$
Atom. . . . . $C^{6}H^{4} \begin{cases} CH^{3} \\ C^{3}H^{7}. \end{cases}$

On a décrit plusieurs isomères très rapprochés répondant à cette formule. Ils ont été obtenus :

1° En traitant un mélange de toluène orthobromé par le bromure de propyle normal en dissolution éthérée. C'est l'*orthocymène* de Claus, liquide bouillant à 181°-182°, donnant avec l'acide sulfurique deux acides isomériques.

2° En traitant par le sodium, à basse température, un mélange de métabromotoluène et de bromure de propyle. C'est le *métacymène*, liquide bouillant à 176°-177°,5, ayant pour densité 0,865 à 16° et donnant avec l'acide sulfurique deux acides sulfonés que l'on peut séparer au moyen des sels de baryum (Claus). Attaqué par l'acide nitrosulfurique, il donne un dérivé trinitré qui cristallise dans le pétrole en lamelles jaunâtres, fusibles à 71°-73°, solubles dans l'alcool et dans l'éther; oxydé par l'acide azotique, il se change en acide métatoluique ; par l'acide chromique ou par le permanganate de potassium, en acide isophtalique.

3° Dans la distillation sèche des résines des pins, notamment de la colophane (Kelbe). C'est le *méta-isocymène* ou *isopropylméthylbenzine*, que l'on obtient également en traitant le toluène par l'iodure d'isopropyle, en présence du chlorure d'aluminium. A cet effet, on chauffe au réfrigérant ascendant 500 parties de toluène, 100 parties d'iodure d'isopropyle et on ajoute peu à peu 40 parties de chlorure d'aluminium ; la réaction terminée, on décante le liquide pour séparer une matière goudronneuse, on le lave avec une dissolution faible de soude caustique, puis on le rectifie. En recueillant les produits qui distillent au-dessus de 160°, on obtient finalement un liquide bouillant à 174°-176° et possédant l'odeur du cymène.

C'est un liquide très réfringent, ayant pour densité 0,865 et restant liquide à — 25°, Il se dissout aisément vers 50° dans l'acide sulfurique concentré, pour former deux acides sulfuriques isomériques, α et β, que l'on sépare au moyen des sels de baryum. L'acide α cristallise en masses lamellaires, déliquescentes, fusibles à 88°-90°, tandis que l'acide β est sirupeux, incristallisable, soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther (Kelbe).

Oxydé par l'acide nitrique, il donne de l'acide métatoluique; l'acide chromique, ainsi que le permanganate de potassium, le change en acide isophtalique (Ziéger et Kelbe).

Un corps très rapproché du précédent, le *para-isocymène*, a été obtenu par Jacobsen au moyen du pseudo-cumène bromé, de l'iodure de méthyle et du sodium : il reste liquide à — 20°, bout à 171-172° et possède pour densité 0,8702 à zéro.

4° En soumettant à la distillation l'essence du *Cuminum cyminum* (Gerhardt et Cahours). C'est le *cymène ordinaire* ou *parapropylméthylbenzine* (*Cymol*).

Il fait partie de l'essence du *Cicuta virosa* (Trapp); de celles du *Ptychotys ajowan* (Muller et Landolph), du *Thymus vulgaris* (Lallemand), de l'*Eucalyptus globulus* et du *Semen contra* (Faust et Homeyer), du *Thymus serpillum* (Febve), etc.

Il a été obtenu en traitant le camphre par le chlorure de zinc (Gerhardt), par le persulfure de phosphore (Pott) ou par l'anhydride phosphorique (Dumas, Delalande). Il prend naissance par l'action de l'anhydride phosphorique sur les isomères du camphre, comme l'huile de Vermuth (Beilstein et Kupffer); par l'action du chlorure de zinc sur l'aldéhyde cuminique (Louguinine).

Mais on le prépare surtout au moyen des térébenthènes : en les chauffant au réfrigérant ascendant avec de l'iode (Kékulé); en les traitant par l'acide sulfurique concentré (Amstrong, Riban); en décomposant directement leurs bromures par la chaleur, ou bien au moyen du sodium et de la potasse alcoolique.

C'est ainsi qu'en attaquant l'hydrate d'essence de térébenthine (*Terpine*) par le brome, dans la proportion de 1 équiv. du premier pour 2 équiv. du second, on obtient des dérivés bromés qui donnent à la distillation un cymène, probablement identique avec celui qui dérive du camphre (Barbier) :

$$C^{20}H^{16}Br^2 = 2HBr + C^{20}H^{14}.$$

Oppenheim est arrivé au même résultat en faisant réagir directement le brome sur l'essence de térébenthine, ou sur celle de citron, fortement refroidie. On admet même que le cymène se forme dans l'oxydation spontanée de l'essence de térébenthine (Orlowsky) :

$$C^{20}H^{16} + O^2 = H^2O^2 + C^{20}H^{14}.$$

Naudin a régularisé la préparation du cymène au moyen de l'essence de térébenthine. Il conseille d'opérer de la manière suivante :

On fait absorber lentement deux équivalents de chlore sec à du térébenthène pur et refroidi à — 15°; il ne se dégage pas sensiblement d'acide chlorhydrique à cette basse température. Le mélange se colore en rose, devient visqueux et passe à l'état de dichlorure, $C^{20}H^{16}Cl^2$: il suffit maintenant d'élever légèrement la température pour qu'il se dégage de l'acide chlorhydrique en abondance, et, après deux rectifications, on obtient un cymène bouillant à 175°.

On peut encore conduire l'opération ainsi qu'il suit : on fait absorber les deux équivalents de chlore sec à du térébenthène tenant en dissolution 4 pour 100 de trichlorure de phosphore; le mélange liquide étant maintenu au voisinage de 25°, l'acide chlorhydrique se dégage régulièrement. Le trichlorure sert d'intermédiaire et régularise l'action du chlore, qui le transforme en perchlorure, lequel cède ce chlore au carbure, et ainsi de suite. Il faut ensuite rectifier le produit sur le sodium pour l'obtenir exempt de chlore. Le rendement est très satisfaisant, car il atteint 65 pour 100.

Orlowsky a trouvé, comme Riban, que dans la préparation du térèbène au moyen de l'acide sulfurique, il se produit toujours du cymène, et cela d'autant plus que l'on prolonge davantage l'action de l'acide :

$$C^{20}H^{16} + S^2H^2O^8 = C^{20}H^{14} + S^2O^4 + 2H^2O^2.$$

Pour préparer le cymène au moyen du camphre, on chauffe avec précaution 2 p. de ce dernier corps avec 1 p. de pentasulfure de phosphore ; on distille le liquide, on agite le produit distillé avec de l'acide sulfurique et on le rectifie.

Enfin, Silva a préparé synthétiquement le cymène en faisant réagir le chlorure d'isopropyle sur le toluène, en présence du chlorure d'aluminium.

Le cymol bout à 175°; sa densité à zéro est égale à 0,8732. Il fournit à l'oxydation de l'acide paratoluylique et de l'acide téréphtalique.

Lorsqu'on le traite, à basse température, par un courant de chlore, il se transforme en *cymène monochloré*, $C^{20}H^{13}Cl$, liquide incolore, inodore, bouillant à 209°, ayant pour densité 1,014 à 16°, que l'acide azotique convertit en acide chloroparatoluique, fusible à 194°; cet acide chloré, fondu avec la potasse, se change en acide oxyparatoluique.

Ce cymène chloré, préparé au moyen du cymol retiré du camphre, paraît être isomérique avec celui qui a été obtenu par Kékulé et Fleischer en traitant le *carvacrol* par le perchlorure de phosphore, car ce dérivé bout à 214° et fond à 184° (Gerichten).

D'après Gustavson, lorsque l'on fait réagir un excès de brome sur le cymène, en présence du bromure d'aluminium, il se forme du toluène pentabromé et du bromure d'isopropyle ; la réaction, qui a lieu au voisinage de zéro, est très nette et peut être exprimée par l'équation suivante :

$$C^{20}H^{14} + 5Br^2 = 4HBr + C^6H^7Br + C^{14}H^3Br^5.$$

Ce toluène pentabromé fond à 282-283°, et le bromure d'isopropyle bout à 60-63°.

La réaction qui précède est intéressante, car elle offre l'exemple d'un carbure aromatique qui se scinde, à basse température, en deux corps dont l'un appartient à la série grasse.

Le cymène se dissout dans l'acide sulfurique concentré, en donnant un acide sulfoconjugué dont le sel de baryum cristallise en paillettes brillantes.

L'acide nitrique (D = 1. 5), bien refroidi, ne l'attaque pas, mais l'action commence vers 15 à 20° et ne tarde pas à devenir tumultueuse. Le produit ainsi obtenu, après lavage avec le carbonate de soude et l'eau pure, est distillé dans un courant de vapeur d'eau ; il passe un dérivé mononitré, liquide, $C^{20}H^{13}(AzO^4)$, ayant pour densité 1,0385 à 18°, tandis qu'il reste dans la cornue un nitrocymène-β, qui cristallise en aiguilles fusibles à 124°,5 (Landolph).

Dans la préparation du cymène par la méthode de Pott, c'est-à-dire au moyen du camphre et du sulfure de phosphore, il se forme un produit phénolique, le *thiocymol*, $C^{20}H^{14}S^2$, sorte de *sulfure de cymène*, qui se présente sous la forme d'un liquide incolore, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, ayant pour densité 0,9975 à 17°,5, et possédant une odeur aromatique qui ne rappelle nullement celle des composés sulfurés ordinaires.

D'après ce qui précède, on voit qu'il existe plusieurs cymènes isomériques, mais dont les propriétés sont très rapprochées ; en outre, on peut remarquer que le cymène que l'on trouve dans les essences naturelles constitue un seul et même corps. C'est ce que Wright a démontré en soumettant à un examen attentif les cymènes résultant des réactions suivantes :

1° En traitant le *myristicol* par le perchlorure de phosphore, ce qui donne un chlorure, $C^{20}H^{15}Cl$, qui perd une molécule d'acide chlorhydrique vers 180° ;

2° Par l'action du chlorure de zinc sur le même composé;

3° En décomposant le dichlorure, $C^{20}H^{16}Cl^2$, que l'on obtient au moyen du camphre et du perchlorure de phosphore;

4° En distillant l'essence de muscade et en détruisant par l'acide sulfurique le térébenthène qui passe à la distillation avec le cymène;

5° En prenant pour point de départ l'essence de térébenthine;

6° En décomposant par la chaleur le dibromure d'hespéridène, ou celui que l'on obtient avec l'essence de muscade;

7° En isolant le cymène de l'essence de cumin.

Tous ces corps répondent à la formule $C^{20}H^{14}$ et possèdent des points d'ébullition très voisins; leur odeur est la même, ainsi que leur densité (0,86), leur indice de réfraction et leur pouvoir dispersif.

Oxydés par l'acide chromique, ils fournissent de l'acide acétique, exempt de ses homologues supérieurs, et de l'acide téréphtalique, sans mélange d'acide isophtalique. En présence de ces faits, Wright conclut à l'identité de tous ces cymènes de diverses origines, et il envisage le cymène comme un dérivé propylique de la benzine[1].

5°

BUTYLBENZINES.

Formules { Équiv. . . . . . . $C^{20}H^{14} = C^{12}H^4(C^8H^{10})$
{ Atom. . . . . . . $C^{10}H^{14} = C^6H^5 - C^4H^9$.

Il en existe trois variétés qui donnent à l'oxydation de l'acide benzoïque :

1° La *butylbenzine normale*, que l'on obtient en faisant réagir le sodium sur un mélange de bromobenzol et de bromure de butyle normal dissous dans la benzine.

Elle bout à 180°; sa densité à 16° est égale à 0,864 à 15°, et à 0,875 à zéro.

Traitée par l'acide sulfurique fumant, elle donne deux acides sulfoconjugués qui cristallisent mal et sont déliquescents (Balbiano). Son dérivé monobromé perd HBr à la distillation et fournit le *phénylbutylène normal* (Radzizewsky).

2° L'*isobutylbenzine*, qui se prépare de la même manière, au moyen du bromure d'isobutyle (Riess); ou encore en faisant réagir le sodium sur un mélange de chlorure ou de bromure de benzyle et d'iodure de propyle normal ou de bromure d'isopropyle (Wreden et Znatowich).

On l'obtient aussi, d'après Goldschmidt, en chauffant rapidement, vers 300°, un mélange à parties égales de benzine et d'alcool isobutylique avec le double de son poids de chlorure de zinc; on lave le contenu des tubes avec de l'acide chlorhydrique, pour enlever le chlorure de zinc et l'alcool en excès; après dessiccation sur du chlorure de calcium, on le rectifie pour le séparer de la benzine non attaquée, et aussi d'un peu de dibutylbenzine, bouillant à 230°-240° :

$$C^{12}H^6 + C^8H^{10}O^2 - H^2O^2 = C^{12}H^6(C^8H^{10}).$$

1. *Chemical News*, t. XXVII, p. 180; 1873.

Lorsque l'on n'élève la température que lentement, le chlorure de zinc réagit de préférence sur l'alcool seulement, ce qui donne des produits de condensation qui appartiennent à la série grasse et dont le point de fusion est voisin de celui de l'isobutylbenzine (Nevole).

L'isobutylbenzine bout à 167°,5 et sa densité à 15° est égale à 0,89.

5° La *butylbenzine* secondaire, qui se forme par l'action du zinc-éthyle sur le bromure d'éthylbenzine, en solution éthérée. C'est le *phénylisobutyle*-β de Radziszewski.

Elle bout à 170-172°; sa densité à 16° est égale à 0,8726; son odeur est toute différente de celle de l'isobutylbenzine ou *phénylisobutyle*-α de Radziszewski.

Enfin, on connaît encore un carbure d'hydrogène qui répond à la formule $C^{20}H^{14}$; c'est l'*hexahydrure de naphtaline*, qui se forme dans l'hydrogénation de la naphtaline :

$$C^{20}H^8 + 3H^2 = C^{20}H^{14}.$$

VI

CARBURES D'HYDROGÈNE PLUS RICHES EN CARBONE

Les méthodes générales, qui servent à préparer synthétiquement les homologues supérieurs de la benzine qui précèdent, s'appliquent également aux carbures qui renferment plus de 20 équivalents de carbone. Ces méthodes paraissent n'avoir d'autres limites que celles qui résultent de la stabilité des molécules répondant à la formule générale :

$$C^{2n}H^{2n-6}.$$

Voici l'énumération de ces nouveaux carbures benzéniques, actuellement connus.

1°

Carbures $C^{22}H^{16}$.

On a décrit jusqu'ici 5 carbures métamères répondant à cette formule; toutefois, l'existence du 5°, le *Laurol* ou *Laurène*, est douteuse.

1° Pentaméthylbenzine, $C^{22}H^{16}$; en atomes,

$$C^{11}H^{16} = C^6H(CH^3)^5.$$

Elle a été obtenue synthétiquement par Friedel et Crafts, en soumettant la benzine à l'action prolongée du chlorure de méthyle, ou mieux le toluène contenant la dixième partie de son poids de chlorure d'aluminium. Dans ces conditions, elle apparaît en compagnie du durol et de l'hexaméthylbenzine.

Comme le durol, elle est solide, fond à 50° (C. et F.), bout vers 225° (C. et F.) à 230° (Ador et Rilliet); la densité de vapeur a été trouvée égale à 5,27 (Théorie : 5,12). Elle est assez soluble dans l'alcool, qui l'abandonne à l'état cristallisé[1].

1. *Comptes rendus*, t. XCI, p. 258; 1880.

2° TOLUÈNE DIÉTHYLIQUE SYMÉTRIQUE, $C^{14}H^{6}[C^{4}H^{4}(C^{4}H^{6})]$; en atomes,

$$CH^{3}-C^{6}H^{3}(C^{2}H^{5})^{2}$$
$$(CH^{3}-C^{2}H^{5}-C^{2}H^{5}=1:3:5).$$

Obtenu par Jacobsen en traitant un mélange d'acétone ordinaire et d'acétone méthyléthylique par l'acide sulfurique.

Il bout à 198-200° et sa densité à 20° est égale à 0,879.

3° BIMÉTHYLPROPYLBENZINE SYMÉTRIQUE, $C^{12}H^{4}[C^{2}H^{2},C^{2}H^{2}(C^{6}H^{8})]$; en atomes,

$$C^{6}H^{3}(CH^{3})^{2}(C^{3}H^{7}).$$

S'obtient en traitant un mélange de 4 volumes d'acétone et de 5 volumes d'acétone méthylpropylique par 5 volumes d'acide sulfurique.

Elle bout à 206-210° ; chauffée avec de l'acide sulfurique étendu, elle donne de l'acide mésitylique.

4° AMYLBENZINE, $C^{12}H^{4}(C^{10}H^{12})$; en atomes, $C^{6}H^{5}-C^{5}H^{11}$.

On connaît deux isomères, α et β, répondant à cette formule :

L'*isomère α* ou *benzine isoamylique*,

$$C^{6}H^{5}-CH^{2}-CH^{2}-CH(CH^{3})^{2},$$

a été préparé par Fittig et Tollens au moyen du sodium sur un mélange de benzine bromée et de bromure d'isoamyle, en solution benzinique.

Elle bout à 193°; sa densité à 12° est égale à 0,859. Le brome l'attaque avec facilité et la transforme en un composé bromé bien cristallisé, fondant à 140°, peu soluble à froid dans l'alcool. Elle donne avec l'acide nitrique deux dérivés mononitrés, liquides, qui se transforment facilement en dérivés dinitrés, également liquides. L'acide nitro-sulfurique n'engendre pas de dérivé trinitré (Fittig et Bigot). L'acide chromique l'oxyde lentement, avec formation d'acide benzoïque. Chauffée vers 250° avec de l'iode, en vase clos, elle régénère de la benzine, en même temps que tous les homologues intermédiaires (Raymann).

L'*isomère β* ou *benzine amylique* a été obtenue par Lippmann et Louguinine, en 1867, au moyen du chlorobenzol et du zinc-éthyle, étendus chacun de quatre fois leur volume de benzine. Le premier liquide étant placé dans un mélange réfrigérant, on y ajoute le zinc-éthyle par petites portions; on additionne le produit de la réaction d'acide chlorhydrique et l'hydrocarbure se sépare. On le soumet à la distillation fractionnée et on achève sa purification, en vase clos, en le chauffant avec du sodium.

C'est un liquide incolore, aromatique, qui bout à 178°; sa densité à zéro est égale à 0,875.

5° *Laurol*, $C^{12}H^{4}[C^{2}H^{2},C^{2}H^{2}(C^{6}H^{8})]$; en atomes,

$$C^{3}H^{7}-C^{6}H^{3}(CH^{3})^{2}.$$

Obtenu par l'action du chlorure de zinc sur le camphre, en même temps que ses homologues inférieurs (Fittig, Kobrich et Jilke).

D'après ces savants, il bout à 188° et sa densité à 10° est de 0,887 ; l'acide azotique étendu le transforme en *acide lauroxylique*, $C^{18}H^{10}O^{4}$.

Suivant de Montgolfier, le laurol n'est autre chose qu'un isomère du cymène,

bouillant à 195°, donnant avec le brome un dérivé bibromé, cristallisé, fusible à 200° et répondant à la formule $C^{20}H^{12}Br^2$.

D'après cela, le laurol ne serait autre chose que la tétralméthylbenzine liquide ou β-durol que Jannasch a obtenu par l'action du sodium sur un mélange d'iodure de méthyle et de mésitylène monobromé[1].

2°

Carbures $C^{24}H^{18}$.

1° Hexaméthylbenzine, $C^{24}H^{18}$, en atomes, $C^6(CH^3)^6$.

Elle a été découverte par Friedel et Crafts en épuisant l'action du chlorure de méthyle sur le toluène, additionné de la dixième partie de son poids de chlorure d'aluminium.

On verse dans l'eau le produit de la réaction, on décante la couche huileuse et on la soumet à la distillation fractionnée. On parvient ainsi à séparer une masse solide que l'on purifie par expression et qui renferme à la fois du durol, de la pentaméthylbenzine et de l'hexaméthylbenzine; cette dernière est isolée par de nouvelles distillations ou encore au moyen de l'alcool, liquide dans lequel elle est moins soluble que ses homologues inférieurs.

L'hexaméthylbenzine fond à 164°, bout à 250°; le permanganate de potassium la transforme en acide mellitique de Baeyer (F. et C.).

Sa formation a été observée dans plusieurs réactions :

Par Green et Le Bel, dans l'attaque de l'alcool méthylique par le chlorure de zinc, à haute température : point de fusion 150°; point d'ébullition 259-260°[1];

Par Green, en faisant réagir l'acétone sur le chlorure de zinc fondu[2];

Par Hofmann, en chauffant entre 250° et 300° le chlorhydrate de xylidine avec l'esprit de bois : point de fusion 163°.

Chauffée à 200° avec le brome, il se dégage de l'acide bromhydrique et il se forme un corps cristallin, hexabromé, fondant à 227°, à peine soluble dans l'alcool (Hofmann).

Elle est extrêmement stable; l'acide sulfurique ne le dissout pas et ne donne pas avec elle d'acide sulfoné (F. et C.), Elle se combine avec l'acide picrique pour former de petits prismes microscopiques, groupés en étoiles.

2° Triéthylbenzine symétrique, $C^{12}H^4[C^4H^4,C^4H^4(C^4H^6)]$; en atomes,

$$C^6H^3(C^2H^5)^3$$
$$(C^2H^5 - C^2H^5 - C^2H^5 = 1 : 3 : 5).$$

Obtenue par Jacobsen au moyen de l'acide sulfurique sur un mélange d'acétone ordinaire et d'acétone méthyléthylique.

Balsohn a observé sa présence dans la réaction de l'éthylène sur la benzine, en présence du chlorure d'aluminium, parmi les produits qui passent à la distillation entre 214° et 218°.

1. *Annales de chimie et de physique*. t. IV, p. 91 : 1878.
2. *Comptes rendus*, t. LXXXVII. p. 260. 931.

Elle bout à 217-220°. L'acide chromique la transforme d'abord en un acide $C^{20}H^{8}O^{12}$, puis en acide trimésique, $C^{18}H^{10}O^{12}$.

3° Amylméthylbenzine (Amyltoluène), $C^{12}H^{4}[C^{2}H^{2}(C^{10}H^{12})]$; en atomes,

$$C^{6}H^{4}(CH^{3})(C^{5}H^{11}).$$

On admet deux isomères, savoir :

L'*ortho-toluène isoamylique*, obtenu par la méthode de Zincke, c'est-à-dire par l'action de la poudre de zinc sur le chlorure d'amyle (Pabst).

Il bout à 203-205° et ne se solidifie pas à — 20°. Sa densité est égale à 0,8945 à zéro ; son coefficient de dilatation, de zéro à 70°, est de 0,0008. Il n'a pas fourni d'acide téréphtalique à l'oxydation ; son dérivé bromé est incristallisable.

Le *para-toluène isoamylique*, préparé par Fittig et Bigot avec le bromotoluène solide, le bromure d'amyle et le sodium en solution éthérée, est un liquide incolore, bouillant à 213°, ne se solidifiant pas à — 20°, ayant pour densité 0,8645 à 9°.

Attaqué par l'acide nitrique bien refroidi, cet amyle-toluyle donne naissance à un dérivé dinitré liquide, visqueux, soluble dans l'alcool, ne pouvant être volatilisé sans décomposition. Le mélange nitrosulfurique n'engendre pas de dérivé trinitré, mais deux acides nitrés, cristallisés, très solubles dans l'alcool.

Avec l'acide sulfurique fumant, on obtient un acide sulfoconjugné, $C^{24}H^{18}S^{2}O^{6}$, dont le sel de baryum est déliquescent, soluble dans l'eau et dans l'alcool. Le brome ne donne qu'un liquide sirupeux, non cristallisable. Enfin, chauffé avec un mélange de bichromate de potassium et d'acide sulfurique étendu, il y a formation d'acide acétique et téréphtalique :

$$C^{24}H^{18} + 10\,O^{2} = 2C^{4}H^{4}O^{4} + C^{16}H^{6}O^{8} + 2H^{2}O^{2}.$$

4° Dipropylbenzines, $C^{12}H^{4}[C^{6}H^{6}(C^{6}H^{8})]$; en atomes, $C^{6}H^{4}(C^{3}H^{7})^{2}$.

1° La *para-dipropylbenzine normale*, qui s'obtient par l'action du sodium sur un mélange de para-dibromobenzine et de bromure de propyle normal.

Elle bout à 220-222° ; l'acide azotique étendu la change en acide para-propylbenzoïque.

2° La *para-propylisopropylbenzine normale*, en atomes,

$$(CH^{3}-CH^{2}-CH^{2})-C^{6}H^{4}CH(CH^{3})^{2},$$

préparée par Paterno et Spica au moyen du cymène monochloré et du zinc-étyle :

$$C^{20}H^{13}Cl + C^{4}H^{5}Zn = ZnCl + C^{24}H^{18}.$$

Elle bout à 214-215° (corrigé), sous la pression de 0,754 ; sa densité à zéro est égale à 0,8713.

L'acide azotique la transforme en acide propylbenzoïque, $C^{6}H^{6}(C^{14}H^{6}O^{4})$, et en acide homotéréphtalique, $C^{18}H^{8}O^{8}$.

5° Isohexylbenzine, $C^{12}H^{4}(C^{12}H^{14})$; en atomes,

$$(CH^{3})^{2}-CH-CH^{2}-CH^{2}-CH^{2}-C^{6}H^{5}.$$

Préparée par Aronhein en faisant réagir le sodium sur le chlorure de benzyle, $C^{12}H^{4}(C^{2}H^{3}Cl)$ et l'éther isoamylbromhydrique, en solution éthérée :

$$C^{14}H^{7}Cl + C^{10}H^{11}Br + Na^{2} = NaI + NaCl + C^{24}H^{18}.$$

Elle bout à 214-215°.

Enfin, on a encore signalé l'existence de corps répondant à la formule $C^{24}H^{18}$, par exemple :

Celui que l'on obtient en chauffant à 200-220°, pendant 15 à 18 heures, de l'éthylène fluoborique avec du camphre : liquide à odeur agréable, légèrement camphré, bouillant à 189-190°, ayant pour densité de vapeur 5,5 (Théorie : 5,6). Landolph, qui a préparé ce carbure de camphre, le considère comme de l'*éthylène-cymène*,

$$C^4H^4(C^{20}H^{14});$$

Celui que l'on isole en agitant avec de l'acide sulfurique certaines benzines de houille : liquide bouillant à 215°, ayant pour densité 0,8751 à la température de 13° (Williams).

5°

CARBURES $C^{26}H^{20}$.

On connaît trois isomères répondant à cette formule :

1° LA BIMÉTHYLISOAMYLBENZINE (*xylolisoamylique*), $C^{16}H^8(C^{10}H^{12})$; en atomes

$$C^6H^3-(CH^3)^2(C^5H^{11}).$$

Préparé par Fittig et Bigot dès l'année 1867, comme l'amyle-toluyle, par l'action du sodium sur un mélange de xylol bromé et de bromure d'isoamyle en solution éthérée.

Liquide incolore qui bout à 252°-255° et dont la densité à 9° est égale à 0,8951.

Il ne paraît susceptible de donner que des dérivés liquides : avec l'acide nitrique, des dérivés nitrés, jaunes, sirupeux, non volatils ; avec l'acide sulfurique fumant, un acide dont les sels potassique et barytique sont incristallisables ; le brome agit à froid et ne donne pas de composé cristallisé.

2° LA MÉTHYLDIPROPYLBENZINE SYMÉTRIQUE, $C^{12}H^4[C^2H^2,C^6H^6(C^6H^8)]$; en atomes,

$$C^6H^3-(CH^3)(C^3H^7)^2$$

se forme avec l'acide sulfurique sur un mélange d'acétone et de méthylpropylacétone normale (Jacobsen). Liquide bouillant à 245°-248°.

3° Un carbure $C^{26}H^{20}$, qui a été signalé par Ciamician dans la réduction par la poudre de zinc de la gomme-résine ammoniaque.

Il bout à 235°, ne se solidifie pas dans un mélange réfrigérant et ne se combine pas avec l'acide picrique : oxydé par l'acide chromique, il donne à la fois une matière résineuse, de l'acide acétique et de l'acide benzoïque.

4°

CARBURES $C^{28}H^{22}$.

Un seul corps répondant à cette formule a été signalé jusqu'ici, c'est celui qui a été obtenu par Franchimont en traitant par le sulfure de phosphore le composé $C^{28}H^{20}O$ (Lactucinine).

Liquide bouillant à 247°-252°.

5°

Carbures $C^{32}H^{26}$.

Diamylbenzine.

Formules { Équiv. . . . . $C^{32}H^{26} = C^{12}H^{4}[C^{10}H^{10}(C^{10}H^{12})]$
{ Atom. . . . . $C^{16}H^{26} = C^{6}H^{4}(C^{10}H^{11})^{2}$.

Elle a été préparée par Austin en dissolvant, dans 750^cc de benzine cristallisable, 50 grammes de chlorure d'aluminium anhydre et en ajoutant au mélange, par petites parties, 250^cc de chlorure d'amyle actif.

La réaction est facile : elle s'opère lentement dans un flacon maintenu au bain-marie à la température de 85°. Lorsqu'elle est terminée, ce qui exige quelques jours, on lave le produit à l'eau et on le soumet à la distillation fractionnée, de manière à recueillir ce qui passe vers 265° :

$$C^{12}H^{6} + 2C^{10}H^{11}Cl = 2HCl + C^{32}H^{26}.$$

C'est un liquide incolore, mobile, légèrement aromatique, d'une saveur qui rappelle celle de la térébenthine ; sa densité à zéro est de 0,8868. Il brûle avec une flamme fuligineuse. Il ne se solidifie pas à — 20°. Il est insoluble dans l'eau, facilement soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine.

L'auteur pense que cette diamylbenzine appartient à la série *méta*, par analogie avec le xylène symétrique, qui vient se ranger dans la même série, d'après Ador et Rilliet. Rappelons toutefois que, d'après Jacobsen, ce dernier corps est de l'orthoxylène.

6°

Carbures $C^{36}H^{30}$.

Hexaéthylbenzine.

Formules { Équiv. . . . . . . $C^{36}H^{30} = C^{12}H^{6}[(C^{4}H^{4})^{5}(C^{4}H^{6})]$
{ Atom. . . . . . . $C^{18}H^{30} = C^{6}(C^{2}H^{5})^{6}$.

Albright, Morgan et Woolworth ont obtenu ce carbure au moyen de la benzine et du chlorure d'éthyle, en présence du chlorure d'aluminium. On l'isole par des distillations fractionnées et par des cristallisations dans l'alcool. Dans cette réaction, il se forme une série de produits éthylés, qui passent de 86° à 286°.

L'hexaéthylbenzine est solide et cristallise en prismes monocliniques ; elle fond à 123° et bout à 286° ; elle se sublime facilement, même *au-dessous* de son point de fusion.

Tels sont les principaux homologues de la benzine actuellement connus. Il sera sans doute facile de compléter leur histoire en appliquant la méthode si générale découverte par MM. Friedel et Crafts, méthode qui permet d'obtenir non seulement des carbures benzéniques, mais encore des carbures moins riches en hydrogène.

C'est ainsi, pour ne citer qu'un exemple, que Louïse a obtenu récemment un nouvel hydrocarbure, C^{32},H^{18}, en faisant réagir le chlorure de benzyle sur le mésitylène, en présence du chlorure d'aluminium (*Benzyle-mésitylène*) :

$$C^{14}H^{6}(HCl) + C^{18}H^{12} = 2HCl + C^{14}H^{6}(C^{18}H^{12}).$$

Comme à l'ordinaire, on sépare le carbure par distillation fractionnée : il distille à 300-303°, fond à 31°, se dissout dans la benzine, le pétrole léger, l'alcool, l'éther, l'acide acétique, l'acétone, etc.[1].

1. *Comptes rendus*, t. XCV, p. 1165 ; 1882.

CHAPITRE IX

SÉRIE POLYACÉTYLÉNIQUE

I

GROUPE DU STYROLÈNE.

$C^{2n}H^{2n-8}$.

Sous le nom de *série polyacétylénique*, on comprendra ici les polymères de l'acétylène, c'est-à-dire ceux qui résultent de la réunion de plusieurs molécules d'acétylène : benzine, styrolène, hydrure de naphtaline, ainsi que les carbures qui en dérivent et leurs homologues, comme la naphtaline, l'acénaphtène, l'anthracène, le fluorène et divers carbures pyrogénés, le fluoranthrène, le chrysène, le pyrène, etc.

Ces corps peuvent être obtenus à l'aide de synthèses directes, régulières, opérées en prenant pour point de départ l'acétylène et la benzine libres, sous l'influence de la chaleur seule. Les relations, à la fois théoriques et expérimentales, qui relient entre eux tous ces carbures, ont été établies par M. Berthelot.

Dans cette série viennent prendre place :

1° Le *diacétylène* $(C^4H^2)^2 = C^8H^4$; en atomes, C^4H^4, corps très volatil, très altérable, qui constitue le premier polymère de l'acétylène. Il possède une odeur alliacée très pénétrante ; l'acide sulfurique l'absorbe immédiatement ; il paraît entrer en ébullition vers 25° à 30° (Berthelot). Son histoire n'est pas autrement connue.

2° Le *triacétylène* ou *benzine* $(C^4H^2)^3 = C^{12}H^6$, qui a été étudié précédemment, ainsi que ses homologues ;

3° Le *tétracétylène* ou *styrolène* $(C^4H^2)^4 = C^{16}H^8$;

4° Le *pentadécylène* ou *hydrure de naphtaline* $(C^4H^2)^5 = C^{20}H^{10}$, auquel se rattache la naphtaline, $C^{20}H^8$;

5° L'*heptadécylène* ou *hydrure d'anthracène* $(C^4H^2)^7 = C^{28}H^{14}$, et son dérivé, l'anthracène, etc., etc.

On va décrire ces carbures d'hydrogène, ainsi que leurs isomères, leurs homologues et les carbures qui s'y rattachent.

Les hydrocarbures de cette série contiennent deux équivalents d'hydrogène en moins que les homologues correspondants de la benzine ; ils sont à ces homologues benzéniques ce que les carbures éthyléniques, par exemple, sont aux carbures forméniques.

STYROLÈNE

Formules { Équiv. . . . . $C^{16}H^8 = C^4H^2(C^{12}H^6)$
{ Atom. . . . . $C^8H^8 = C^6H^5\text{-}CH = CH^2 = C^6H^4(C^2H^4)$.

Syn. : *Styrol*. — *Cinnamène*. — *Phényléthylène*.

Historique.

Le styrolène a été découvert par Bonastre en soumettant à la distillation, avec de l'eau, le *baume de Copalme* ou *baume liquidambar*, qui s'obtient par des incisions faites au *Copalme* (*liquidambar styraciflua*), grand arbre de la Louisiane, de la Floride et du Mexique [1]. Gerhardt a cru que d'Arcet l'avait retrouvé en faisant passer des vapeurs de camphre sur du fer chauffé au rouge [2]; Mulder paraît l'avoir obtenu en distillant de l'essence de cannelle ou de cassia dans un tube chauffé au rouge clair [3]. Simon l'a isolé en distillant avec de l'eau et du carbonate de soude le styrax liquide, produit demi-fluide, balsamique, extrait de l'écorce du *liquidambar orientale*, arbre que l'on rencontre dans le voisinage de la mer Rouge [4].

Glénard et Boudault ont constaté sa présence dans la distillation sèche du sang-dragon [5], et Botsch en distillant cette matière résineuse avec la poudre de zinc.

Il a été préparé par Gerhardt et Cahours, par Hempel, au moyen des cinnamates; par Hatton et Hogkinson, au moyen de l'amalgame de sodium et de la styrone, en présence de l'eau. Enfin, il a été produit synthétiquement par M. Berthelot.

Pendant longtemps, on a cru que l'hydrocarbure retiré des cinnamates, le *cinnamène*, était isomérique avec le styrolène provenant des liquidambars, par la raison que ce dernier corps se changeait entièrement en *métastyrolène*, tandis que le premier ne se polymérisait qu'incomplètement [6]; mais Kopp, à la suite d'une étude plus approfondie, a démontré que cette opinion n'était pas fondée, le cinnamène se polymérisant tout aussi facilement que le styrolène. Plus tard, M. Berthelot, ayant repris cette étude, a émis de nouveau des doutes sur cette identité. Quoi qu'il en soit, l'hydrocarbure de synthèse est identique en tout point au styrolène des cinnamates.

Le styrolène a été étudié par plusieurs chimistes, notamment par Herzog, Blyth et Hofmann, Binder, Scharling, Howard, et surtout par M. Berthelot.

Formation.

Le styrolène se forme synthétiquement :

1° Par la condensation de l'acétylène libre dans une cloche courbe chauffée au

1. *Journal de pharmacie et de chimie*, t. XVII, p. 341, 1831.
2. *Annales de physique et de chimie*, t. LXVI, p. 110, 1837.
3. *Bulletin des sciences physiques néerlandaises*, p. 72, 1838.
4. *Annalen der Pharm. und Chimie*, t. XXXI, p. 265.
5. *Journal de pharmacie et de chimie*, t. VI, p. 257, 1844.
6. Gerhardt, *Chimie organique*, t. III, p. 372.

rouge sombre ; il se fait d'abord de la benzine, laquelle se combine ensuite au gaz pour son propre compte,

$$C^4H^2 + C^{12}H^6 = C^{16}H^8 ;$$

2° Par l'action de la chaleur rouge sur un mélange gazeux d'éthylène et de benzine :

$$C^4H^4 + C^{12}H^6 = C^{16}H^8 + H^2.$$

Il se forme par analyse :

1° Lorsqu'on soumet l'éthylbenzine à l'action de la chaleur rouge :

$$C^{12}H^4(C^4H^6) = C^{12}H^4(C^4H^4) + H^2 ;$$

2° En décomposant par un alcali l'éther bromhydrique de ce même carbure d'hydrogène (Berthelot) :

$$C^{12}H^4(C^4H^5Br) + NaHO^2 = C^{12}H^4(C^4H^4) + NaBr + H^2O^2.$$

3° Par l'action de la chaleur rouge sur l'aldéhyde cinnamique (Mulder) :

$$C^{18}H^8O^2 = C^2O^2 + C^{16}H^8.$$

4° En distillant l'acide cinnamique seul, ou additionné de baryte caustique (Gerhardt et Cahours), de chaux vive (Simon), ou encore dans la distillation sèche du cinnamate de cuivre (Hempel) :

$$C^{18}H^8O^4 - C^2O^4 = C^{16}H^8;$$

5° En chauffant à l'ébullition le chlorhydrate de phényléthylamine (Fileti et Piccini);

6° Enfin, dans toutes les réactions pyrogénées où la benzine et l'acétylène peuvent se rencontrer simultanément (Berthelot). Aussi l'observe-t-on parmi les produits pyrogénés qui prennent naissance au rouge, comme le goudron de houille ; dans la distillation sèche des baumes et des résines : benjoin, baume de Tolu, sang-dragon, baume du Pérou, storax calamite, styrax liquide (privé du styrolène préexistant).

M. Berthelot n'a pu constater sa formation pyrogénée avec l'essence de térébenthine, ni avec le camphre, contrairement à l'interprétation donnée par Gerhardt de l'expérience de D'Arcet ; mais il a vu qu'il prenait naissance avec l'huile volatile de cannelle, ainsi que l'avait annoncé Mulder [1].

La production analytique du styrolène est donc aussi générale que celle de la benzine et de l'acétylène ; toutefois, jusqu'ici, il est difficile de l'obtenir, en quantité notable, à l'état de pureté parfaite.

On a cherché à le préparer facilement en faisant réagir les vapeurs de brome sur l'éthylbenzine bouillante, de manière à engendrer l'éther styrolbromhydrique, corps auquel il suffit d'enlever une molécule d'acide bromhydrique pour le changer en styrolène, comme on l'a dit plus haut.

1. *Société chimique*, t. X, p. 348, 1868.

Il apparaît, comme produit secondaire, en même temps que l'éthylbenzine, dans la réaction du sodium sur le même éther :

$$2C^{12}H^4(C^4H^5Br) + Na^2 = C^{12}H^4(C^4H^4) + C^{12}H^4(C^4H^6) + 2NaBr.$$

Mais le rendement est plus satisfaisant par l'emploi d'une dissolution aqueuse de potasse, à la température de 180°.

A la vérité, dans cette réaction, sous la double influence de la chaleur et de l'alcali, le styrolène se change en métastyrolène, mais ce dernier peut le régénérer par distillation.

Suivant M. Berthelot, on obtient beaucoup de styrolène en soumettant directement l'éthylbenzine à l'action de la chaleur ; mais il se forme simultanément de la diméthylbenzine, de la méthylbenzine et de la benzine.

Pour réaliser sa synthèse, il convient de faire passer lentement, à travers un tube chauffé au rouge, un mélange d'éthylène et de vapeurs de benzine ; on rectifie le produit en recueillant ce qui passe jusqu'à 200° ; on redistille pour séparer le produit volatil de 150 à 160°, puis finalement celui qui bout à 145°.

Gerhardt et Cahours conseillent de préparer le styrolène (Cinnamène) en chauffant dans une cornue un mélange intime de 1 p. d'acide cinnamique avec 4 p. de baryte caustique. Le mélange noircit peu, de telle sorte que, si l'opération est bien conduite, il ne se forme guère que de l'acide carbonique qui est retenu par la baryte. Néanmoins, il se forme ordinairement un peu de benzine que l'on sépare par distillation fractionnée.

D'ailleurs, l'acide cinnamique seul, chauffé très lentement à une température voisine de son point d'ébullition, se dédouble en styrolène et en acide carbonique :

$$C^{18}H^8O^4 - C^2O^4 = C^{16}H^8.$$

La distillation directe du styrax liquide avec le carbonate de soude et l'eau (3,5 p. de sel pour 10 p. de résine), n'est pas très productive, car on ne recueille guère que 1 pour 100 de styrolène (Hofmann et Blyth).

Scharling recommande l'emploi du baume du Pérou que l'on soumet à la distillation sèche, après l'avoir mélangé avec de la pierre ponce grossièrement pulvérisée. Il passe dans le récipient un produit aqueux, un liquide huileux et de l'acide benzoïque ; le liquide huileux est soumis à la distillation fractionnée, de manière à recueillir ce qui passe vers 145° ; on rectifie une dernière fois, après avoir fait digérer successivement le liquide sur de la potasse caustique, puis sur du sodium.

Récemment, Binder a proposé de prendre pour point de départ l'acide bromhydrocinnamique. Pour cela, on ajoute à une dissolution aqueuse de ce corps au $\frac{1}{10}$ une solution de carbonate de soude, jusqu'à réaction alcaline : le mélange se trouble et une couche huileuse de styrolène se rassemble à la surface, l'hydrocarbure étant le produit principal de la réaction. Ce fait est d'autant plus remarquable que le dibromure d'acide cinnamique est relativement plus stable, n'étant décomposé par le carbonate de soude que sous l'influence de la chaleur.

Enfin, on obtient un résultat plus avantageux encore (rendement presque théorique) en traitant par une lessive de soude l'acide iodhydrocinnamique (Fittig, Binder), dérivé identique à celui qui a été obtenu par Glaser en traitant par l'acide

iodhydrique l'acide phényllactique, et que l'on prépare directement par l'union de l'acide cinnamique avec l'hydracide.

Propriétés.

Le styrolène est un liquide incolore, mobile, très réfringent, dont l'odeur, forte et persistante, rappelle celle de la benzine et de la naphtaline. Il reste liquide à — 20°. Il est très volatil, bien qu'il n'entre en ébullition qu'à 144°,5 (Fittig et Binder), à 145° (Rapp), à 145°,7 (Blyth et Hofmann). Sa densité à zéro est égale à 0,925 (Krakau), à 0,87 à la température de 16° (Scharling).

Celui qui est retiré des cinnamates est sans action sur la lumière polarisée, mais le carbure du styrax dévie de trois degrés environ le plan de polarisation de la lumière polarisée (Teinte de passage, $l = 100^{mm}$), propriété qui a été mise en doute par Van't Hoff pour des raisons purement théoriques; M. Berthelot maintient l'existence de ce pouvoir rotatoire. Ce caractère appartient du reste au métastyrolène, mais on ne le retrouve plus dans le carbure régénéré au moyen de ce dernier[1].

Le styrolène est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone, la plupart des huiles essentielles; il dissout facilement le soufre et le phosphore.

Il se distingue très nettement de la benzine par sa grande tendance à se polymériser. Conservé dans des flacons transparents, il finit par se prendre en masse, après un temps variable, au bout de quelques mois ou de quelques années (Glénard et Boudault). Il s'est alors transformé en *métastyrolène*, corps qui se forme rapidement sous l'influence d'une ébullition prolongée ou à une température de 200°.

Le *métastyrolène* se présente sous la forme d'une masse incolore, transparente, très réfringente, sans odeur ni saveur, assez dure pour qu'on puisse la couper au couteau. Il est insoluble dans l'eau et dans l'alcool, à peine soluble dans l'éther.

Sous l'influence de la chaleur, il se ramollit au point de pouvoir être étiré en fils. Chauffé graduellement dans une petite cornue, il se liquéfie; distillé rapidement, il reproduit son générateur.

Il ne constitue pas le seul polymère du styrolène, ce dernier paraissant susceptible de fournir plusieurs produits de condensation.

On obtient, par exemple, du *distyrolène*, en distillant du cinnamate de chaux (Engler), ou même de l'acide cinnamique seul (Milles); en faisant passer du bromure de styrolène sur de la chaux incandescente (Radziszewsky). C'est un corps solide, fusible à 117° (Engler), à 119° (Radziszewsky); le chlore et le brome ont peu d'action sur lui; cependant ils finissent par le transformer en chlorure et en bromure de cinnamène. L'acide sulfurique le charbonne et la potasse en fusion régénère du styrolène. L'acide nitrique ordinaire l'attaque fort peu, mais l'acide fumant le dissout aisément avec dégagement de vapeurs rutilantes, et, si l'action a été suffisamment prolongée, l'eau précipite un dérivé nitré, le nitrodistyrolène.

D'après Erlenmeyer, on obtient un isomère liquide $(C^{16}H^8)^4$, lorsqu'on chauffe à 150-200° de l'acide cinnamique avec de l'acide chlorhydrique. Il bout un peu au-dessus de 300°, en se décomposant partiellement; sa densité de vapeur est celle d'un

1. Bull. de la Société chimique, t. XXV, p. 198, t. XXXI, p. 252; 1879.

corps qui répond à la formule $C^{32}H^{16}$ (Krakau). Il est plus lourd que l'eau. Chauffé pendant longtemps, il ne se transforme ni en métastyrolène, ni en styrolène. Avec le brome, il donne un dérivé cristallisé, $C^{32}H^{16}Br^{2}$ (Erlenmeyer), que Krakau n'a pu reproduire.

D'après M. Berthelot, on obtient des polymères doués de propriétés différentes, suivant la nature des réactifs : avec l'iode, un polymère résineux qui peut être volatilisé sans reproduire son générateur ; avec l'acide sulfurique concentré, des polymères fixes, ou volatils au-dessous de 300°, qui se forment avec un vif dégagement de chaleur.

Voici maintenant les principales propriétés du styrolène.

1° *Chaleur.* — Dirigé à travers un tube chauffé au rouge, il se décompose partiellement avec perte d'hydrogène, d'où résulte un nouveau carbure d'hydrogène, le *phénylacétylène :*

$$C^{16}H^{8} - H^{2} = C^{16}H^{6} = C^{12}H^{4}(C^{4}H^{2}),$$

carbure liquide, qui bout vers 140°, qui précipite les solutions cupriques et argentiques à la manière de l'acétylène, et que l'on obtient aisément par l'action de la potasse alcoolique sur le bromure de styrolène (Glaser) :

$$C^{16}H^{8}Br^{2} - 2HBr = C^{16}H^{6}.$$

Indépendamment de ce corps, le styrolène régénère, par simple dédoublement, la benzine et l'acétylène :

$$C^{16}H^{8} = C^{12}H^{6} + C^{4}H^{2}.$$

Mais la décomposition n'est jamais complète, parce que ces deux carbures tendent à se combiner entre eux ; il se produit donc une sorte d'équilibre à un moment donné, les deux réactions inverses tendant à se produire simultanément.

Enfin, outre ces décompositions, une certaine portion du carbure se polymérise, d'où résultent plusieurs dérivés polymériques, notamment du métastyrolène, comme on l'a vu plus haut.

2° *Hydrogène.* — L'action de l'hydrogène, notamment celle qui dérive de l'hydrogène naissant, a été surtout étudiée par M. Berthelot.

A 280°, l'acide iodhydrique change le styrolène en éthylbenzine, cette dernière pouvant être considérée comme de l'hydrure de styrolène :

$$C^{16}H^{4}(C^{4}H^{4}) + H^{2} = C^{12}H^{4}(C^{4}H^{6}).$$

L'hydracide est-il employé en grand excès, des carbures forméniques prennent naissance : d'une part, l'hydrure d'octylène, $C^{16}H^{18}$; d'autre part, les hydrures d'hexylène et d'éthylène, ces derniers formés par dédoublement.

3° *Oxygène.* — Oxydé par l'acide chromique ou par le permanganate de potassium, le styrolène engendre de l'acide benzoïque :

$$C^{16}H^{8} + 5O^{2} = C^{2}O^{4} + H^{2}O^{2} + C^{14}H^{6}O^{4}.$$

Il devrait également se faire de l'acide phtalique, mais ce corps ne prend pas naissance au moyen du permanganate (Berthelot).

DÉRIVÉS CHLORÉS.

Le styrolène est au phénylacétylène et à l'éthylbenzine ce que l'éthylène est à l'acétylène et à l'hydrure d'éthylène :

Acétylène.	C^4H^2	Phénylacétylène . .	$C^{12}H^4(C^4H^2)$
Éthylène	C^4H^4	Styrolène	$C^{12}H^4(C^4H^4)$
Hydrure d'éthylène.	C^4H^6	Éthylbenzine. . . .	$C^{12}H^4(C^4H^6)$.

Aussi, le styrolène est-il non seulement un carbure complexe, comme l'attestent les réactions qui précèdent, mais joue-t-il le rôle d'un carbure incomplet, à la manière de l'acétylène : la formation de son hydrure, qui se produit directement par la fixation de l'hydrogène, à volumes égaux, marque la limite de la saturation relative de ce carbure avec les corps simples et composés, comme l'indique le tableau suivant :

Hydrure de styrolène (éthylbenzine)	$C^{16}H^8(H^2)$
Chlorure de styrolène.	$C^{16}H^8(Cl^2)$
Bromure de styrolène	$C^{16}H^8(Br^2)$
Iodure de styrolène	$C^{16}H^8(I^2)$
Chlorhydrate (et isomère)	$C^{16}H^8(HCl)$
Hydrate (et alcool styrolénique isomère).	$C^{16}H^8(H^2O^2)$.

Le chlore attaque directement le styrolène pour former un dérivé liquide, le *chlorure de styrolène*, $C^{16}H^8Cl^2$ (Laurent). On a aussi signalé un *chlorure de styrolène dichloré*, $C^{16}H^6Cl^2,Cl^2$; et un *hexachlorure de styrolène dichloré*, $C^{12}H^6Cl^2,Cl^6$ (Laurent).

Soumis à l'action de la potasse alcoolique, le chlorure perd une molécule d'acide chlorhydrique et donne un dérivé monochloré :

$$C^{16}H^8Cl^2 + KHO^2 = KCl + H^2O^2 + C^{16}H^7Cl.$$

On connaît deux corps, α et β, répondant à cette formule :

1° Le *styrolène chloré-α*, $C^{12}H^4(C^4H^3Cl)$; en atomes,

$$C^6H^5 - CH = CHCl.$$

S'obtient en chauffant le chlorure de styrolène seul avec de la potasse alcoolique ou de la chaux caustique (Blyth et Hofmann) ; ou encore avec le chlorure d'acétophénone et la potasse alcoolique (Fridel, Erlenmeyer), liquide lourd qui ne se laisse pas distiller sans décomposition et qui excite le larmoiement.

2° Le *styrolène chloré-β*, $C^{12}H^3Cl(C^4H^4)$; en atomes,

$$C^6H^5 - CCl = CH^2.$$

Obtenu en faisant passer un courant de chlore dans une solution alcoolique d'acide cinnamique, ou par l'action de l'acide chlorhydrique et du chlorate de

potassium (Stenhouse). Glaser le prépare en chauffant, à 200°-220°, l'acide chlorolactique phénylique avec de l'eau :

$$C^{18}H^{9}ClO^{6} = C^{2}O^{4} + H^{2}O^{2} + C^{16}H^{7}Cl.$$

Il prend encore naissance, comme produit secondaire, dans la préparation de cet acide chloré, par exemple, lorsque l'on dirige du chlore dans une solution aqueuse étendue, contenant 70 parties d'acide cinnamique et 84 parties de carbonate de soude cristallisé [1].

C'est un liquide à odeur d'hyacinthe, bouillant à 199°, sous la pression de 0,766, à 112° seulement sous la pression de 0mm,40; sa densité à 23° est égale à 1,112.

Les oxydants le transforment en acide benzoïque; la potasse alcoolique n'enlève pas le chlore, même à la température de 250°.

Le *styrolène bichloré*, $C^{16}H^{6}Cl^{2}$; en atomes, $C^{6}H^{5}-CCl=CHCl$; s'obtient en distillant l'acétophénone chlorée, $C^{16}H^{7}ClO^{2}$, avec le perchlorure de phosphore :

$$C^{16}H^{7}ClO^{2} + PhCl^{5} = PhCl^{3}O^{2} + HCl + C^{16}H^{6}Cl^{2}.$$

Liquide bouillant à 221°, qui se combine directement au chlore pour former un chlorure de styrolène bichloré; avec le brome, il forme une combinaison analogue cristallisant en aiguilles; il abandonne du chlore à une solution alcoolique de potasse caustique.

DÉRIVÉS BROMÉS.

Le brome attaque vivement le styrolène, dès la température ordinaire. En refroidissant le carbure, et en y ajoutant le métalloïde par petites parties, on obtient du premier coup un bromure cristallisé, $C^{16}H^{8}Br^{2}$. L'opération réussit également lorsque l'on additionne le styrolène de 2 ou 3 fois son volume de benzine; le produit de la réaction, purifié par agitation avec une lessive alcaline, reste en dissolution dans la benzine, mais il apparaît à l'état cristallisé par l'évaporation de cette dernière. Toutefois, lorsque le styrolène n'est pas parfaitement pur, la formation des cristaux ne s'observe pas toujours.

Le *bromure de styrolène* (*bromure de cinnamène*), cristallise en aiguilles qui sont insolubles dans l'eau, fort solubles dans l'alcool et dans l'éther. Il peut rester longtemps en surfusion, puis cristalliser brusquement par l'agitation. Il possède une odeur caractéristique, non désagréable, qui provoque le larmoiement.

Il fond à 68°-69° et peut être refroidi jusqu'à — 30° sans se solidifier; il distille au-dessus de 200°, presque sans altération (Gerhardt et Cahours).

Chauffé seul, mieux encore avec de la chaux ou une dissolution alcoolique de potasse, il perd un équivalent d'acide bromhydrique et passe à l'état d'*α-bromostyrolène* (Glaser, Radziszewski).

On connaît deux dérivés monobromés, α et β, répondant à la formule $C^{16}H^{7}Br$.

Le *dérivé α*, en atomes $C^{6}H^{5}-CH-CHBr$, est un liquide lourd, qui excite le larmoiement; il ne peut être distillé sans décomposition, même dans le vide.

Chauffé à 120° avec une solution alcoolique de potasse, il se transforme en

1. Société chimique, t. X, p. 137, 283.

benzine acéténylique, $C^{16}H^{6}$; traité par le sodium et l'acide carbonique, il régénère de l'acide cinnamique, en même temps que de l'acide hydrocinnamique (Swarts) [1]. Chauffé avec de l'eau à 180°, il donne le méthylbenzoyle ou acétone méthylphénylique :

$$C^{16}H^{7}Br + H^{2}O^{2} = HBr + C^{16}H^{8}O^{2},$$

réaction qui semble indiquer que le dérivé α renferme ordinairement une certaine quantité de l'isomère suivant :

Le *dérivé* β ($C^{6}H^{5}$ - CBr - CH^{2}) s'obtient en chauffant simplement avec de l'eau l'acide cinnamique bibromé; en traitant à chaud par le brome une dissolution alcoolique d'acide cinnamique; ou encore en chauffant de l'acide bromophényllactique avec de l'eau, à une température de 200°.

Dans un mélange réfrigérant, il se prend en une masse cristalline qui fond à + 7°. Il possède une odeur d'hyacinthe, bout à 219-221°, en se décomposant partiellement. Il se combine directement au brome (Fittig).

DÉRIVÉS IODÉS.

L'acide libre se dissout abondamment dans le styrolène avec un vif dégagement de chaleur, parfois même avec production d'un peu d'acide iodhydrique. Le produit de la réaction, repris par une dissolution étendue de soude, ou mieux par l'acide sulfureux, ne reproduit plus le styrolène, si l'action a été suffisamment prolongée, mais un polymère incolore et résineux.

On modère la réaction en remplaçant l'iode libre par une dissolution de ce métalloïde dans l'iodure de potassium, concentrée au point de ne pas précipiter par l'eau. On agite le mélange à froid, pendant quelques instants; puis, le soluté étant étendu de cinq à six fois son volume d'eau, il se précipite bientôt de beaux cristaux d'iodure de styrolène, $C^{16}H^{8}I^{2}$, corps sur lequel une dissolution étendue de soude ou d'acide sulfureux est sans action, ce qui permet d'éliminer l'iode libre.

L'iodure de styrolène est fort peu stable. Quelques heures après sa préparation, soit à l'état isolé, soit au sein de l'eau mère dans laquelle il a pris naissance, il ne tarde pas à se détruire : il perd son iode et se transforme en un polymère résineux.

La transformation est immédiate lorsqu'on le chauffe lentement sur une lame de platine, puis le polymère s'enflamme et brûle sans résidu.

L'iodure de styrolène est soluble dans l'alcool et dans l'éther, mais ces dissolvants, par évaporation, ne l'abandonnent plus à l'état cristallisé, à moins que la solution ne soit presque saturée. On obtient à sa place des polymères résineux; aussi, pour l'obtenir en cristaux, convient-il de se servir d'un produit très pur.

C'est un dérivé tout à fait caractéristique, tant par sa cristallisation que par sa destruction spontanée, car aucun autre carbure d'hydrogène ne donne un corps analogue, cristallisé, instable, sous l'influence de l'iodure de potassium ioduré (Berthelot).

1. *Annalen der Chemie und Pharm.*, t. CXXXII, p 229

DÉRIVÉS NITRÉS.

L'acide azotique fumant attaque énergiquement le styrolène à froid. La dissolution, étendue d'eau, laisse précipiter, après quelques instants, une matière nitrée, résineuse, que l'éther ne dissout qu'en partie. Distillée avec de l'eau, cette matière abandonne un peu de liquide, analogue à la chloropicrine, mais la presque totalité reste dans la cornue sous forme d'une matière fixe et visqueuse (Berthelot). La production de ces résines nitrées, en partie insolubles dans l'éther, distingue le styrolène des carbures benzéniques, mais elle se présente avec d'autres carbures, tels que les polymères de l'acétylène et les dérivés par distillation des cinnamates, moins volatils que le styrolène.

En attaquant avec précaution le carbure au moyen de l'acide nitrique concentré, il se forme cependant un composé défini, mononitré, $C^8H^7(AzO^4)$, qui a été obtenu par Simon, par Blyth et Hofmann. Il cristallise dans l'alcool en prismes rhomboïdaux, fusibles à 56°-57, volatil avec la vapeur d'eau. Il provoque le larmoiement, jouit de propriétés vésicantes et possède une odeur de cannelle.

D'après Blyth et Hofmann, il possède un isomère, le *nitro-métastyrolène*, $(C^{16}H^7(AzO^4))^n$, que l'on obtient en ajoutant de l'eau dans le produit de la réaction de l'acide nitrique fumant sur le métastyrolène.

C'est une poudre amorphe, insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, les acides et les alcalis. Légèrement chauffée, elle brûle avec explosion. Distillée avec de la chaux, elle abandonne du carbone ; en même temps, il se dégage de l'ammoniaque et il passe une petite quantité d'huile qui renferme de l'aniline. Elle n'est pas attaquée par l'acide nitrique concentré, même après plusieurs heures d'ébullition.

Telles sont les principales réactions du styrolène.

Les caractères qui permettent, d'après M. Berthelot, de caractériser ce singulier carbure d'hydrogène et de l'isoler sont les suivants :

« La distillation, sa transformation polymérique par la chaleur sous l'action prolongée d'une température de 200°, suivie de sa régénération par distillation sous l'influence brusque d'une température de 300° ; l'action de l'iode, celle du brome et surtout celle de l'iodure de potassium ioduré, qui sont caractéristiques, une fois qu'il est isolé[1].

HOMOLOGUES DU STYROLÈNE.

CARBURES $C^{18}H^{10}$

Benzine allylique.

Formules { Équiv. . . . . . $C^{18}H^{10} = C^{12}H^4(C^6H^6)$
Formules { Atom. . . . . . $C^9H^{10} = C^6H^5 - CH = CH - CH^3$.

Syn. : *Allylbenzine.* — *Phénylpropylène.*

Elle a été obtenue :

1. *Annales de physique et de chimie*, t. XII, p. 172, 1867.

En petite quantité, à côté de l'alcool phénylpropylique, lorsque l'on chauffe l'alcool cinnamique (styrone) avec l'eau et l'amalgame de sodium ;

En chauffant la styrone avec l'acide iodhydrique (Tiemann) ;

En dirigeant du brome en vapeur dans de la benzine propylique normale, chauffée à 150°-160°, et par distillation répétée du produit de la réaction (Radziszewski);

En chauffant l'acide $C^{20}H^{11}BrO^4$ avec la soude caustique (Perkin).

C'est un liquide incolore, d'une odeur agréable, bouillant à 164°,5-165°,5, ayant pour densité 0,924 à 16° (Radziszewski). D'après Perkin, il bout à 174°-175° et sa densité à 15° est égale à 0,918.

L'allylbenzine se combine directement au brome pour former un bromure, $C^{18}H^{10}Br^2$, qui cristallise dans l'alcool en longues aiguilles, fusibles à 66°,5, peu solubles dans l'alcool froid; son dérivé monobromé est l'allylbenzine bromée, $C^{18}H^9Br$ (Rugheimer).

Elle possède un isomère, la *benzine isoallylique* ou *phénylisopropylène*,

$$(C^6H^5 - CH^2 - CH = CH^2),$$

qui se prépare en chauffant à 100° la benzine avec l'iodure d'allyle et la poudre de zinc. Liquide bouillant à 155° (Chojnacki, Fittig).

Carbures $C^{20}H^{12}$.

Butylène-phénylique.

Formule { Équiv. . . . . . $C^{20}H^{12} = C^{12}H^4(C^8H^8)$
Atom. . . . . . $C^{10}H^{12} = C^6H^5 - CH^2 - CH^2 - CH = CH^2$.

Syn. : *Phénylbutylène.*

Lorsqu'on traite par le sodium un mélange équimoléculaire de chlorure de benzyle et d'iodure d'allyle, en solution éthérée, la réaction a lieu au bain-marie et s'achève en 4 ou 5 heures; le produit, privé d'éther par évaporation, fournit à la distillation fractionnée, vers 59°, du diallyle, puis le tiers environ de son poids d'un liquide bouillant vers 177°; enfin, à une température plus élevée, du dibenzyle cristallisable (Aronheim).

Lorsqu'on ajoute goutte à goutte du brome dans une solution chloroformique de phénylbutylène, il se fait un dibromure $C^{20}H^{12}Br^2$, qui ne peut être distillé sans décomposition. La potasse alcoolique lui enlève facilement une molécule d'acide bromhydrique, mais le reste du brome ne paraît pas susceptible d'être éliminé dans ces conditions, ce qui permettrait d'isoler le *phénylcrotonylène*, $C^{20}H^{10}$.

Dirigé sur de la chaux incandescente, ce bromure engendre de la naphtaline ; oxydé par de l'acide nitrique étendu, il paraît susceptible de donner de l'acide cinnamique hydrobromé, $C^{18}H^9BrO^4$.

D'après Fittig, le phénylbutylène se produit dans la distillation sèche de l'anhydride $C^{24}H^{12}O^8$, dérivé de l'acide $C^{24}H^{14}O^{10}$:

$$C^{24}H^{12}O^8 - 2C^2O^4 = C^{20}H^{12}.$$

On obtient un *phénylbutylène*, isomère du précédent, en traitant à la température d'ébullition la butylbenzine normale par le brome, puis distillant le produit

de la réaction. Il bout à 186° et donne avec le brome un dibromure solide, $C^{20}H^{12}Br^2$, qui cristallise en aiguilles soyeuses, fusibles à 170°-171° (Radziszewski).

Une benzine isobutylique a été préparée en chauffant à 150° 4 p. d'essence d'amandes amères avec 6 p. d'anhydride isobutylique et 3 p. d'isobutyrate de chaux (Perkin).

Elle bout à 184°-186°, l'acide chromique l'oxyde avec formation d'acide benzoïque et d'acide acétique. Son bromure, $C^{20}H^{12}Br^2$, qui s'obtient directement, est liquide à — 20° ; sous l'influence de la potasse alcoolique, il perd de l'acide bromhydrique et se change en un dérivé monobromé, $C^{20}H^{11}Br$, qui donne à son tour un dérivé tribromé cristallisable, $C^{20}H^{11}Br^3$, fusible à 63°,5 ; ce dernier corps est très soluble dans l'éther, peu soluble à froid dans l'alcool sec et dans l'acide acétique.

Rappelons enfin que la naphtaline fournit un hydrure, le *tétrahydrure de naphtaline*, qui répond à la formule $C^{20}H^{12}$:

$$C^{20}H^8 + 2H^2 = C^{20}H^{12}.$$

Carbures $C^{22}H^{14}$.

Toluène-butylène.

Formules { Équiv. . . . . . $C^{22}H^{14} = C^{14}H^6(C^8H^8)$
Atom. . . . . . $C^{11}H^{14} = (CH^3 - C^6H^4) - CH^2 = C^3H^5$.

Syn. : *Crésylbutylène.*

Obtenu par Aronheim en faisant réagir le sodium sur un mélange d'iodure d'allyle et de métaxylène monochloré :

$$C^{14}H^5Br(C^2H^4) + C^6H^5(HI) + Na^2 = NaBr + NaI + C^{22}H^{14}.$$

On chauffe avec précaution le mélange des deux éthers dans deux parties de toluène et l'on refroidit dès que la réaction commence, puis on chauffe vers la fin pour terminer l'attaque. Par distillation fractionnée, il se sépare d'abord du diallyle et du tolluène, et le crésylbutylène passe ensuite vers 200° ; en dernier lieu, on obtient du ditolyle.

Le crésylbutylène bout à 195° ; il se combine directement au brome pour former un dibromure, $C^{22}H^{14}Br^2$, liquide qui ne se solidifie pas à — 10°. Il possède un isomère, la *benzine vinylisopropylique* $C^{12}H^4[C^4H^4(C^6H^6)]$; en atomes,

$$C^6H^4 - C^2H^3 - C^3H^7,$$

que l'on obtient en chauffant l'acide $C^{24}H^{14}O^4$, ou en traitant l'acide bromhydrocuménylacrylique, $C^{24}H^{15}BrO^4$, par une solution alcaline (Perkin).

C'est un liquide qui a pour densité 0,89 à 15°, et qui se polymérise avant son point d'ébullition, situé à 203°-204°. Ce polymère constitue une masse vitreuse, transparente, qui se comporte à la manière du métastyrolène, c'est-à-dire qui est susceptible de reproduire son générateur à une haute température, transformation qui peut même se produire lentement sous l'influence de la lumière.

La benzine vinyl-isopropylique engendre directement un dibromure, $C^{22}H^{14}Br^2$, qui fond à 71°.

Carbures $C^{24}H^{16}$.

Benzine allyl-isopropylique.

Formules { Équiv. . . . . . . $C^{12}H^{4}[C^{6}H^{6}(C^{6}H^{6})]$
Atom. . . . . . . $C^{3}H^{7}-C^{6}H^{4}-CH-CH=CH^{3}$.

Syn. : *Isopropyl-allylbenzine.*

Elle prend naissance par l'action de la soude sur le bromhydrate cuményle-crotonique, d'après l'équation suivante :

$$C^{26}H^{17}BrO^{4} + NaHO^{2} = NaBr + H^{2}O^{2} + C^{2}O^{4} + C^{24}H^{16}.$$

Elle bout à 229°-230° et ne se solidifie pas à —15°.

Son dibromure fond à 59° en un liquide incolore qui se prend par le refroidissement en beaux cristaux, facilement solubles dans l'alcool et dans l'éther, surtout à chaud (Perkin).

Elle possède un isomère $(C^{12}H^{6})^{2}$, en atomes $(C^{6}H^{8})^{2}$, qui se produit en petite quantité, en même temps que la benzine diphénylique, $C^{36}H^{14}$, par l'action du bromure d'éthyle sur la combinaison de la benzine avec le potassium ; ce dernier composé, qui est un corps explosif, violemment décomposable par l'eau, s'obtient en chauffant vers 250° le potassium avec la benzine pure (Abeljanz).

Carbures $C^{26}H^{18}$.

Benzine isopropylbutylique.

Formules { Équiv. . . . . $C^{12}H^{4}[C^{6}H^{6}(C^{8}H^{8})]$
Atom. . . . . $C^{6}H^{4}(C^{3}H^{7})(C^{4}H^{7})$.

S'obtient en chauffant l'acide bromhydro-cuménylangélique, $C^{28}H^{19}BrO^{4}$, avec le carbonate de sodium ou une solution d'alcali caustique. Liquide incolore, bouillant à 242°-243°, ayant pour densité 0,8875 à 15°; il se résinifie lentement au contact de l'air. Son dibromure fond à 77° (Perkin).

Elle possède *un isomère* β, que l'on obtient en chauffant à 150° 2 p. d'aldéhyde cuminique avec 3 p. d'acide isobutyrique et 1 p. d'isobutyrate de sodium. Elle bout à 234°-235° et sa densité à 15° est égale à 0,889 ; son dérivé dibromé est liquide (Perkin).

Carbures $C^{30}H^{22}$.

Un carbure répondant à cette formule a été signalé par Wright et Beckett. Il a été obtenu en prenant pour point de départ le bromure du carbure $C^{30}H^{24}$. Il bout à 250°-260°.

Carbure $C^{32}H^{14}$.

Un carbure de cette formule paraît avoir été obtenu par Gerhardt en traitant la cholestérine par la chaux potassée.

Walitzky pense avoir obtenu ce corps par l'action prolongée du sodium sur la cholestérine fondue, maintenue à une température comprise entre 150° et 155°. Lorsque la réaction est terminée, on dissout la masse refroidie dans l'éther, et le soluté est lavé à plusieurs reprises avec de l'eau, jusqu'à disparition complète de toute réaction alcaline; la couche éthérée est alors décantée, précipitée par l'alcool et lavée avec le même véhicule, puis purifiée par dissolution dans l'éther [1].

Poudre amorphe, blanche, presque insoluble dans l'alcool, soluble dans l'éther. Elle ressemble par ses propriétés physiques au *cholestérylène* $C^{52}H^{42}$, que Swenger a préparé en faisant réagir l'acide sulfurique sur la cholestérine, et au cholestène, que Walitzky a obtenu par l'action de l'acide iodhydrique sur le même alcool.

Ces trois corps, qui sont peut-être identiques, sont solubles dans l'éther, à peine solubles dans l'alcool. Ils se ramollissent vers 68° et se résinifient à 100°. Tous trois donnent avec le brome en excès un dégagement d'acide bromhydrique et un bromure, $C^{52}H^{34}Br^{8}$, presque insoluble dans l'alcool et dans l'éther, se charbonnant à chaud sans entrer en fusion.

II

GROUPE DE LA NAPHTALINE.

$C^{2n}H^{2n-12}$.

La naphtaline dérive de l'acétylène cinq fois condensé, par perte de deux équivalents d'hydrogène :

$$5C^4H^2 - H^2 = C^{20}H^8.$$

Elle prend en effet naissance lorsqu'on chauffe l'acétylène au rouge vif : il se forme successivement de la benzine, du styrolène, du pentacétylène ou hydrure de naphtaline, dernier carbure qui se décompose conformément à l'équation ci-dessus. Il en résulte que la naphtaline doit apparaître toutes les fois que l'acétylène ou un corps qui puisse l'engendrer, comme l'éthylène, pourra réagir sur la benzine ou sur le tyrolène, conséquence qui a été vérifiée expérimentalement par M. Berthelot.

Que l'on fasse passer, dans un tube chauffé au rouge, un mélange de vapeur de styrolène et d'éthylène, on obtiendra deux produits principaux, la benzine et la naphtaline. La benzine résulte de la décomposition isolée d'une portion du styrolène qui reproduit ses deux générateurs :

$$C^{16}H^8 = C^{12}H^6 + C^4H^2.$$

La naphtaline, au contraire, provient de l'union des deux carbures avec perte d'hydrogène :

$$C^{16}H^8 + C^4H^4 = C^{20}H^8 + 2H^2.$$

D'ailleurs, elle se forme également lorsqu'on remplace l'éthylène par l'acétylène :

$$C^{12}H^4(C^4H^4) + C^4H^2 = C^{12}H^4[C^4H^2(C^4H^2)] + H^2.$$

1. *Comptes rendus*, t. XCII, p. 195.

Elle résulte donc de deux substitutions successives opérées dans la benzine, l'une de H^2 par C^4H^4 (formation du styrolène),

$$C^{12}H^4(H^2)......C^{12}H^4(C^4H^4),$$

l'autre de H^2 par l'acétylène dans le styrolène lui-même,

$$C^{16}H^6(H^2)......C^{16}H^6(C^4H^2);$$

c'est-à-dire, en définitive :

$$\underbrace{C^{12}H^4[C^4H^2(H^2)]}_{\text{Styrolène.}} + \underbrace{C^4H^2(H^2)}_{\text{Éthylène.}} = \underbrace{C^{12}H^4[C^4H^2(C^4H^2)]}_{\text{Naphtaline.}} + 2H^2.$$

Cette formule rationnelle rend compte de la production de la naphtaline dans les réactions pyrogénées qui engendrent l'acétylène. En effet, ce dernier se transforme d'abord en benzine ; cette benzine réagit ensuite sur l'acétylène non transformé, ce qui fournit du styrolène ; à son tour, celui-ci engendre la naphtaline par une nouvelle combinaison.

Lorsque la réaction s'accomplit au rouge sombre, les composés intermédiaires peuvent subsister en partie ; au rouge vif, ils disparaissent presque entièrement, au fur et à mesure de leur formation, et l'on obtient de la naphtaline en abondance.

Cette même formule rationnelle permet encore d'expliquer pourquoi la naphtaline prend naissance dans la décomposition pyrogénée du toluène et de ses homologues supérieurs, tandis que la benzine seule n'en fournit point.

En effet, le toluène renferme un résidu forménique susceptible de se doubler au moment où il est mis en liberté, d'où résulte de l'acétylène qui reste uni à un résidu benzinique, ce qu'engendre de la naphtaline. En d'autres termes, on retrouve ici les deux générateurs de la naphtaline, l'acétylène et la benzine.

Enfin, elle rend compte de la facile oxydabilité de la naphtaline, laquelle peut perdre du premier coup quatre équivalents de carbone sous forme d'acide oxalique, pour donner de l'acide phtalique, $C^{16}H^6O^8$, ce dernier corps étant susceptible à son tour de se scinder en benzine et en acide carbonique :

$$C^{12}H^4[C^4H^2(C^4H^2)] + 8\,O^2 = C^{12}H^4(C^4H^2O^8) = C^4H^2O^8$$
$$C^{12}H^4(C^4H^2O^8) = C^{12}H^6 + 2C^2O^4.$$

Les nombreuses isoméries que l'on observe dans la série naphtalique, dérivés chlorés, bromés, nitrés, etc., peuvent être expliquées et même prévues au moyen de la même formule rationnelle. Le chlore par exemple, soit par addition, soit par substitution, pourra se porter de préférence sur l'un des trois résidus hydrocarbures, phényliques ou acétyléniques, ou bien sur deux résidus à la fois, ou même sur ces trois résidus simultanément.

Les atomistes se sont emparés des résultats synthétiques de M. Berthelot et ont adopté des formules rationnelles, soit pour la naphtaline, soit pour ses dérivés immédiats, qui ne diffèrent pas au fond de celles que l'on vient de développer, si ce n'est qu'elles prétendent définir le groupement des atomes entre eux et aussi vis-à-vis des atomes d'hydrogène.

Dans cette théorie, on admet que la naphtaline résulte de l'union de deux

noyaux benzéniques ayant deux atomes de carbone communs, sorte de benzine bisubstituée dans laquelle le groupement atomique est le suivant :

```
              α
          (5)   (4)
           H     H
           |     |
           C     C
          // \ / \\
   (6) HC     C     CH (3)
β       |     ||    |        β
   (7) HC     C     CH (2)
          \\ / \ //
           C     C
           |     |
           H     H
          (8)   (1)
              α
```

On admet qu'il se présente ici, comme pour la benzine, des isoméries résultant des positions relatives des atomes ou des radicaux qu'on introduit dans cette molécule ; en outre, on tient compte des positions qu'occupent ces atomes et ces radicaux par rapport à la place où les deux résidus benziniques sont liés.

Ainsi, des 8 atomes d'hydrogène, on voit qu'il y en a 4 d'une part et 4 de l'autre qui sont placés dans une même position relative vis-à-vis des deux atomes de carbone communs, savoir : 1, 4, 5, 8 d'un côté, 2, 3, 6, 7 de l'autre.

Par exemple, en remplaçant un des quatre atomes du premier groupe par un radical simple ou composé, on aura un dérivé différent de celui qui provient de la substitution de ce radical à un atome d'hydrogène appartenant au deuxième groupe. Ainsi, d'après les atomistes, tandis que, dans la benzine, il ne peut y avoir qu'une seule modification des dérivés monosubstitués, dans la naphtaline, au contraire, on conçoit l'existence de deux isomères, α et β.

Pour certains atomistes, les dérivés α sont ceux dans lesquels le corps substitué est lié à un des atomes de carbone les plus éloignés du groupe central (2, 3, 6, 7); pour Reverdin et Nölting, c'est l'inverse qu'il faut admettre, dernier changement qui est maintenant généralement admis.

On a vu que dans la benzine, les atomistes admettent que les six atomes d'hydrogène sont égaux au point de vue de la substitution. Comme dans la naphtaline, il y a 4 atomes seulement qui sont équivalents; il en résulte que le nombre des isoméries doit être plus considérable. C'est ainsi que les monodérivés peuvent exister sous deux formes, α et β ; que pour deux atomes d'hydrogène remplacés par un même radical, il y aura huit formes isomériques possibles ; on désigne ces isoméries par deux lettres ($\alpha\alpha$, $\beta\beta$ ou $\alpha\beta$), lorsque les deux groupes substitués se trouvent dans le même noyau, et on les sépare par un trait lorsque ces deux groupes sont des noyaux différents ($\alpha - \alpha$; $\alpha - \beta$).

D'après ces conventions, les naphtalines bichlorées, par exemple, dans lesquelles les deux atomes de chlore se trouvent dans la position α, seront désignées par $\alpha_1\alpha_2$ ou $\alpha_1 - \alpha_1$, ou encore $\alpha_1 - \alpha_2$. On conçoit de même qu'il puisse exister trois naphtalines bibromées dans lesquelles les atomes sont dans les positions β ($\beta_1\beta_1$, $\beta_1 - \beta_1$, $\beta_1 - \beta_2$), quatre autres dans lesquelles les atomes de brome occupent les positions α et β.

Parmi les dérivés trisubstitués, avec les mêmes radicaux simples ou composés, il pourra y avoir 14 combinaisons isomériques ; théoriquement, il y a 22 tétradérivés, 14 pentadérivés, 10 hexadérivés, 2 heptadérivés, un seul octodérivé.

On admet enfin, toujours dans la même théorie, que par l'action directe du chlore, du brome ou de l'acide azotique sur la naphtaline, il se produit exclusivement un dérivé α, tandis que l'acide sulfurique donne simultanément deux dérivés sulfoconjugués, α et β.

D'autres chimistes ont admis des formules atomiques différentes de celle qui précède, mais il est inutile ici de développer davantage ces idées purement spéculatives. (Voir, pour plus de détails : Erlenmeyer et Grœbe, Liebermann, Reverdin et Nölting, Wegscheider, Wreden, Amstrong, Atterberg, etc.)

PENTACÉTYLÈNE.

Syn. : *Bihydrure de naphtaline.*

Formules { Équiv. . . . . . . $C^{20}H^{10} = (C^4H^2)^5 = C^{16}H^8(C^4H^2)$
{ Atom. . . . . . . $C^{10}H^{10}$.

D'après M. Berthelot, ce carbure se forme directement en partant de l'acétylène, mieux encore, en chauffant ce carbure avec le styrolène :

$$C^{16}H^8 + C^4H^2 + C^{20}H^{10}.$$

Dans cette réaction, il y a en même temps élimination d'hydrogène, avec formation de naphtaline :

$$C^{16}H^8 + C^4H^2 = C^{20}H^8 + H^2.$$

Il existe en petite quantité dans le goudron de houille.

Le kaliure de naphtaline, $C^{20}H^8K^2$, le produit directement sous l'influence de l'eau:

$$C^{20}H^8K^2 + 2H^2O^2 = C^{20}H^{10} + 2KHO^2.$$

Traité par l'hydrogène naissant, par l'acide iodhydrique vers 280°, par exemple, l'acénaphtène se scinde en hydrure d'éthylène et en hydrure de naphtaline :

$$C^{24}H^{10} + 3H^2 = C^4H^8 + C^{20}H^{10}.$$

Pour l'obtenir en quantité notable, M. Berthelot prend pour point de départ la naphtaline, qu'il attaque en tubes scellés, à 120°, avec 20 p. d'acide iodhydrique en solution aqueuse saturée. Il se forme un liquide qui donne finalement, par distillation fractionnée, entre 200° et 210°, un produit huileux dont la formule répond à l'hydrure de naphtaline, $C^{20}H^{10}$. Il est accompagné d'un autre carbure, assez abondant, bouillant vers 190°, probablement formé par l'hydrure $C^{20}H^{12}$.

Le pentacétylène est un liquide doué d'une odeur désagréable, forte et persistante. Il est soluble à froid dans l'acide nitrique fumant, sans dégagement de vapeurs nitreuses ; l'eau précipite de cette dissolution un liquide épais, dont l'odeur rappelle à la fois celle de la naphtaline et de la nitrobenzine.

L'acide sulfurique ne l'attaque que sous l'influence de la chaleur ; mais l'acide

umant le dissout aisément, avec formation d'un acide sulfoconjugué soluble dans l'eau. Il ne précipite pas une solution alcoolique d'acide picrique.

Le brome l'attaque violemment, avec dégagement d'acide bromhydrique et formation d'un dérivé bromé.

Chauffé au rouge sombre, dans un tube scellé, il se décompose avec régénération d'une grande quantité de naphtaline.

NAPHTALINE.

Formules { Équiv. . . . . . . $C^{20}H^8 = C^4H^2[C^4H^2(C^{12}H^4)]$
Formules { Atom. . . . . . . $C^{10}H^8$.

Syn. : *Diacétylophénylène.*

Historique.

Elle a été découverte, dès l'année 1820, par Garden et Chamberlain, en chauffant au rouge du goudron de houille. L'année suivante, Kidd fit connaître ses principales propriétés physiques, mais sans en déterminer la composition. Elle a été analysée pour la première fois par Faraday, qui a donné les chiffres suivants :

Carbone.	93,75
Hydrogène.	6,25

chiffres qui répondent exactement à la formule $C^{10}H^4$.

Vers 1832, Reichenbach l'a retrouvée dans tous les produits de la fabrication du noir de fumée; le produit, retiré de cette nouvelle source, a été analysé par Oppermann, qui a donné une formule inexacte, car il admet la formule C^6H^2 [1]. La même année, Laurent a pu la retirer des produits liquides qui résultent de la distillation du goudron, après les avoir soumis à l'action d'un mélange réfrigérant, et il en a donné une analyse qui s'accorde avec celle de Faraday[2]. D'autre part, Dumas a fixé son poids moléculaire en prenant la densité de vapeur, laquelle s'accorde avec la formule $C^{20}H^8$. Cette formule a été définitivement confirmée par Dumas et Stas, dans leurs belles recherches sur la détermination du poids atomique du carbone[3].

Laurent, dans une série de mémoires, a soumis la naphtaline à une étude approfondie; il a étudié avec persévérance, pendant plusieurs années, l'action des halogènes, de l'acide nitrique, des oxydants, etc., ce qui lui a permis de décrire une foule de dérivés naphtaliques.

Depuis Laurent, elle a été l'objet d'un grand nombre de recherches : Pelletier et Walter ont observé sa présence dans la distillation sèche de la poix ; D'Arcet, dans la décomposition du camphre, à une température rouge ; M. Berthelot, dans l'action de la chaleur rouge sur l'acide acétique, du toluène, du xylène, du cumène, du chlorure de Julin ; Perrot, dans la destruction du chlorure de méthyle dirigé à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge, etc.

1. *Annales de physique et de chimie*, t. I, p. 40, 1841.
2. Loc. cit., p. 214.
3. *Annales de physique et de chimie*, t. XLIX, p. 41.

Formation. — Préparation.

D'après M. Berthelot, la naphtaline se forme au rouge :

1° Par la réaction directe du styrolène sur l'acétylène ou l'éthylène :

$$C^{16}H^8 + C^4H^2 - H^2 = C^{20}H^8,$$
$$C^{16}H^8 + C^4H^4 - 2H^2 = C^{20}H^8;$$

2° Par l'action directe de la benzine sur l'éthylène :

$$C^{12}H^6 + 2C^4H^4 - 3H^2 = C^{20}H^8;$$

3° Par la condensation directe de l'acétylène; ce qui s'explique, puisqu'il y a d'abord formation de benzine, puis de styrolène;

4° Aux dépens de presque tous les carbures d'hydrogène exposés à une haute température ; dans ces conditions, il y a formation d'acétylène, puis de benzine. Par exemple, avec le formène, on a la série suivante :

Acétylène	$2C^2H^4 = C^4H^2 + H^2$
Benzine	$3C^4H^2 = C^{12}H^6$
Naphtaline.	$C^{12}H^8 + 2C^4H^2 = C^{20}H^8 + H^2$.

On a semblablement, avec l'éthylène :

Acétylène	$C^4H^4 = C^4H^2 + H^2$
Benzine	$3C^4H^2 = C^{12}H^6$
Styrolène	$C^{12}H^6 + C^4H^2 = C^{16}H^8$
Napthaline.	$C^{16}H^8 + C^4H^2 = C^{20}H^8 + H^2$.

On l'obtient encore synthétiquement :

1° En faisant passer des vapeurs de bromure de phénylbutylène sur de la chaux incandescente (Aronheim) :

$$C^{12}H^4(C^8H^8)Br^2 = C^{20}H^8 + 2HBr + H^2;$$

2° En dirigeant de la benzine isobutylique sur de l'oxyde de plomb chauffé (Wreden) :

$$C^{12}H^4(C^8H^{10}) + 3O^2 = C^{20}H^8 + 3H^2O^2;$$

3° En chauffant à 120° un mélange équimoléculaire de diméthylaniline et de brome ; il se forme une matière colorante bleu-violet, le tétrabromhydrate de tétraméthylaniline, et, comme produit secondaire, de la naphtaline :

$$2C^{12}H^7Az \left\{ \begin{matrix} C^2H^3 \\ C^2H^3 \end{matrix} \right. + 2Br^2 = C^{12}H^7Az + AzH^3 + 4HBr + C^{20}H^8,$$

ou mieux, en chauffant le même composé bromé avec de l'acide bromhydrique, à la température de 280° (Brunner et Brandenburg) ;

4° En soumettant un mélange de diméthylaniline et de chlorure de benzoyle à l'action du brome (Térisse).

Dans l'industrie, la naphtaline s'extrait des huiles lourdes de goudron de houille,

passant à la distillation entre 200° et 300°. En les abandonnant pendant quelques jours dans un endroit frais, il se dépose une masse cristalline que l'on épure dans une essoreuse, avant de la soumettre à l'action d'une presse hydraulique. Cette naphtaline brute est fondue et agitée avec quelques centièmes de soude caustique, afin de dissoudre les phénols qu'elle contient ; puis on la lave à l'eau chaude, tant que les solutions sont alcalines. On la traite alors à chaud, dans de grandes caisses en plomb, avec 5 à 6 parties d'acide sulfurique marquant 47° B^e^, pour la débarrasser des alcalis qu'elle renferme encore ; deux ou trois lavements à l'eau chaude sont ensuite nécessaires pour enlever toute trace d'acide. Enfin, on la distille dans un alambic.



Fig. 45.

Cette dernière opération se fait à feu nu : vers 200°, la naphtaline passe régulièrement à la distillation. On la reçoit dans des serpentins chauffés au voisinage de 80°, ou plus simplement dans des chambres de condensation. A partir de 250°, il faut changer de récipient, car il passe des produits bruns qui doivent rentrer dans la fabrication. Celle-ci est tellement expéditive qu'elle permet de purifier 10 à 12 quintaux métriques de naphtaline en 24 heures (Vohl), de purifier la naphtaline brute avec un peu d'acide sulfurique et de l'entraîner mécaniquement dans un courant de vapeur d'eau surchauffée ; après refroidissement complet, on la recueille par filtration (Stenhouse, Groves).

Pour l'avoir parfaitement pure, on la sublime dans un vase en fonte à l'ouverture duquel on applique une feuille de papier buvard, le tout étant surmonté d'un cône de carton (fig. 45).

En chauffant doucement l'appareil, la naphtaline en vapeur filtre à travers le papier, qui retient les carbures huileux; elle va ensuite se condenser dans le cône sous forme de magnifiques lamelles, que l'on fait cristalliser à deux ou trois reprises dans l'alcool.

Lorsque la naphtaline renferme encore des traces de phénol, elle rougit rapidement. Pour la purifier, on la chauffe au bain-marie, pendant 15 à 20 minutes, avec de l'acide sulfurique et 5 pour 100 de manganèse, puis on lave et on distille (Lunge).

Pour en faire l'essai, on a conseillé de fondre, dans un creuset de porcelaine, un peu de protochlorure d'antimoine et d'y projeter la naphtaline par petites parties : si elle est impure, il se manifeste une coloration rouge (Smith).

On peut encore introduire, dans sa solution chloroformique, du chlorure d'aluminium sec; dès que l'on chauffe et qu'il commence à se dégager de l'acide chlorhydrique, il se produit une coloration bleu-verdâtre intense (Schwartz).

Propriétés.

La naphtaline se présente sous la forme d'écailles brillantes, constituées par des tables rhomboïdales; sa saveur est âcre, son odeur forte, aromatique. D'après Laurent, elle cristallise dans l'éther en prismes monocliniques.

La densité à 4° est de 1,145, de 1,158 à 18° (Reichenbach), de 0,9778 à son point de fusion (Kopp), et seulement de 0,96228 à la température de 99°,32 (Alluard). Ainsi, sa densité, à l'état solide, est plus grande que celle de l'eau, et plus petite que celle de ce liquide lorsqu'elle est fondue. Sa densité de vapeur expérimentale est 4,528 (Dumas).

Elle fond à 79° (Dumas), 79°,2 (Kopp), 79°,91 (Alluard); sa température de solidification est la même.

Sa chaleur spécifique, à l'état solide, entre 0 et 20°, est égale à 0,3207 ; à 0,3249 entre 20° et 66°. A l'état liquide, elle est de 0,5176 entre 80° et 130°. Sa chaleur latente de fusion est de 35,6792 (Alluard).

Elle bout à 216°,6, sous la pression de 0,7476 (Kopp), à 218° (Vohl).

Elle se sublime avec facilité et passe aisément à la distillation avec la vapeur d'eau ou celle des hydrocarbures liquides.

Elle est insoluble dans l'eau froide, à peine soluble dans l'eau bouillante, qui devient laiteuse par le refroidissement; par contre, elle est très soluble dans l'alcool, l'éther, les huiles grasses et volatiles. 100 p. d'alcool absolu en dissolvent 5,29 à la température de 15°; 100 p. de toluène, 31,94 à la température de 16°,5 (Bechi). A l'ébullition, ces deux derniers véhicules la dissolvent en abondance.

La solution alcoolique précipite une solution également alcoolique d'acide picrique, avec formation de belles aiguilles jaunes,

$$C^{20}H^8C^{12}H^3(AzO^4)^3O^2,$$

réaction caractéristique de la naphtaline (Fritzsche).

La naphtaline est également soluble dans l'acide acétique, dans l'acide oxalique,

et même dans l'acide chlorhydrique à chaud (Kidd); sa dissolution dans l'essence de térébenthine est accompagnée d'un abaissement de température.

A l'état liquide, elle dissout l'indigo, le phosphore, le soufre, les sulfures d'arsenic, d'antimome, d'étain, d'éthylène, qu'elle abandonne par refroidissement sous forme cristallisée (Vohl).

D'après Vohl, lorsqu'on la maintient pendant quelque temps en fusion, elle absorbe de l'air, de préférence l'oxygène, qu'elle laisse dégager ensuite par refroidissement, en produisant une sorte d'effervescence et de rochage.

La naphtaline est très stable; elle résiste énergiquement à l'action de la chaleur. Toutefois, lorsqu'on la fait passer à travers un tube chauffé au rouge et rempli de fragments de charbon, elle éprouve une décomposition partielle et se transforme en dinaphtyle, par perte d'hydrogène :

$$2C^{20}H^8 = C^{20}H^6(C^{20}H^8) + H^2,$$

dérivé qui se produit plus facilement, sous ses trois formes isomériques, en présence des vapeurs du chlorure d'antimoine ou du chlorure d'étain.

Action de l'hydrogène. — Chauffée au rouge dans un courant d'hydrogène, elle reproduit en partie la benzine et l'acétylène,

$$C^{20}H^8 + H^2 = C^{12}H^6 + 2C^4H^2.$$

L'hydrogène naissant l'attaque beaucoup plus facilement.

C'est ainsi que sous l'influence de l'acide iodhydrique, à la température de 280°, l'hydrogénation est très régulière. D'après M. Berthelot, il se forme d'abord des carbures nouveaux par simple addition d'hydrogène :

1° L'*hydrure de naphtaline* ou *pentacétylène*.	$C^{20}H^8 + H^2 = C^{20}H^{10}$
2° Le *tétrahydrure de naphtaline*	$C^{20}H^8 + 2H^2 = C^{20}H^{12}$
3° La *diéthylbenzine*	$C^{20}H^8 + 3H^2 = C^{12}H^4[C^4H^4(C^4H^6)]$
4° L'*hydrure de décylène*.	$C^{20}H^8 + 7H^2 = C^{20}H^{22}$.

Dans ces réactions, une partie de la naphtaline se dédouble sous l'influence de l'acide iodhydrique : il se forme des carbures plus ou moins saturés contenant moins de carbone dans leurs molécules que le générateur, savoir :

1° L'*hydrure d'éthylène* et l'*éthylbenzine* . . .	$C^4H^6 + C^{12}H^4(C^4H^6)$
3° — et l'*hydrure d'octylène*.	$C^4H^6 + C^{16}H^{16}$
3° L'*hydrure d'éthylène* et la *benzine*.	$2C^4H^6 + C^{12}H^6$
4° — et l'*hydrure d'hexylène*.	$2C^4H^6 + C^{12}H^{14}$

Lorsque l'on chauffe la naphtaline entre 170° et 190°, avec l'iodure de phosphonium, on obtient le *tétrahydrure* $C^{20}H^{12}$ (Baeyer), corps qui s'obtient plus facilement avec le mélange suivant : 10 p. de naphtaline, 3 p. de phosphore, 9 p. d'acide iodhydrique; on maintient les tubes à 220-250° pendant 7 à 8 heures (Graebe).

Le *bihydure de naphtaline* est un liquide à odeur pénétrante, bouillant à 205°, ayant pour densité 0,981 à 12°,5. Il ne se combine pas à l'acide picrique et reproduit ses générateurs en passant dans un tube incandescent. L'acide azotique étendu le transforme en acide phtalique; avec le brome, il forme un produit de substitution, qui perd à la distillation de l'acide bromhydrique, donne de la naphtaline et du

pentacétylène, bouillant à 210-212°. A froid, l'acide sulfurique le dissout avec production d'un acide sulfonique,

$$C^{20}H^{12}S^2O^6,$$

corps cristallisé, facilement soluble dans l'eau et dans l'alcool (Graebe).

Lorsque l'on chauffe à 250°, pendant deux jours, 4 p. de naphtaline avec 20 p. d'acide iodhydrique, saturé à zéro, et 1 p. de phosphore rouge, on obtient l'hexahydrure de naphtaline.

L'*hexahydrure de naphtaline*, $C^{20}H^{14}$, d'après Wreden, bout à 195-200°; sa densité à zéro est égale à 0,952 et de 0,954 à 25°. Il absorbe l'oxygène de l'air et est vivement attaqué par l'acide nitrique fumant.

L'*octohydrure de naphtaline*, $C^{20}H^{16}$, se prépare comme le tétrahydrure. Liquide bouillant à 185-190°, ayant pour densité 0,910 à zéro et 0,892 à 22°. Il possède une odeur qui rappelle celle de la térébenthine et absorbe l'oxygène de l'air (Wreden).

Le *décahydrure de naphtaline*, $C^{20}H^{18}$, se prépare en chauffant pendant 36 heures, vers 260°, 4 p. de naphtaline avec 20 p. d'acide iodhydrique, saturé à zéro, et 1/2 p. de phosphore rouge.

Liquide bouillant à 175-180°, ayant pour densité 0,851 à zéro, et 0,857 à 19°. L'acide nitrosulfurique ne l'attaque pas à la température ordinaire; à chaud, il est vivement attaqué par l'acide azotique fumant; l'acide chromique l'oxyde avec dégagement d'acide carbonique et production d'acide acétique (Wreden et Znatowich).

Le *dérivé* $C^{20}H^{20}$ (Cymène hexahydré) a été préparé en chauffant à 280°, pendant 48 heures, 3 p. de naphtaline avec 45 p. d'acide iodhydrique saturé à zéro.

Liquide bouillant à 153-158°, ayant pour densité 0,862 à zéro et 0,778 à 25°. Il possède une odeur de pétrole. L'acide nitrosulfurique ne l'attaque pas à froid; par un contact prolongé, l'acide sulfurique fumant dégage de l'acide sulfureux. A froid, le brome n'agit qu'avec une grande lenteur, avec dégagement d'acide bromhydrique.

L'*hydrure de décylène* ou hydrure de *diéthylhexylène*, $C^{20}H^{22}$, s'obtient en chauffant, vers 280°, une partie de naphtaline avec 80 p. d'une solution saturée d'acide iodhydrique.

Il possède une odeur citronnée et bout vers 155°. A la température ordinaire, le brome est sans action; il en est de même de l'acide sulfurique fumant, de l'acide azotique fumant et de leur mélange; on peut le chauffer de nouveau avec l'acide iodhydrique, sans qu'il éprouve le moindre changement. Bref, il se comporte dans toutes ses réactions comme un carbure saturé, probablement identique avec l'hydrure de décylène du goudron de houille (Berthelot).

Action de l'oxygène.

L'acide azotique transforme la naphtaline en dérivés nitrés; par une action prolongée, on peut obtenir de l'acide phtalique, de l'acide nitrophtalique et de l'acide oxalique (Laurent).

Les autres agents oxydants, comme le permanganate de potassium, l'acide chromique, donnent de l'acide phtalique et des matières colorantes (Laurent, Vohl, Lossen); l'une de ces matières est le *carminaphte* de Laurent. L'acide sulfurique et le bichromate de potassium fournissent un corps blanc, l'acide *naphtésique* de

Laurent, corps qui n'est autre chose que de l'acide phtalique (Lossen); un mélange d'acide sulfurique étendu et de peroxyde de manganèse se comporte de la même manière; dans ce dernier cas cependant, il se forme une quantité notable de dinaphtyle, $C^{40}H^{14}$, qui accompagne la résine rouge (Lossen).

Avec l'acide chromique seul, on peut obtenir du dinaphtyle, par simple élimination d'hydrogène :

$$2C^{20}H^{8} + O^{2} = H^{2}O^{2} + C^{40}H^{14}.$$

Un mélange d'acide acétique et d'acide chromique fournit le corps $C^{20}H^{6}O^{4}$, tandis que le chlorure de chromyle donne un naphtoquinon bichloré, et l'acide hypochlorique trois naphtalines bichlorées isomériques (Hermann).

Avec l'anhydride hypoazotique, il se produit des naphtalines mononitrées et dinitrées. L'acide azoteux fournit deux dérivés oxygénés et volatils : l'un deux, $C^{20}H^{8}O^{8}$, fond à 225° et cristallise dans la benzine en fines aiguilles; l'autre, le naphtoquinon, $C^{20}H^{6}O^{4}$, fond à 151° et se dépose de sa solution benzinique en longs prismes brillants (Leeds).

Les oxydants peuvent dédoubler la molécule et reproduire l'un des générateurs, la benzine. En effet, l'acide chromique, par exemple, donne d'abord du dinaphtyle, puis de l'acide oxalique et de l'acide phtalique; celui-ci, à son tour, chauffé à 300° avec de la chaux, se transforme en acide benzoïque, lequel donne de la benzine par perte d'acide carbonique :

$$\begin{aligned} C^{20}H^{8} + 9\,O^{2} &= C^{16}H^{6}O^{8} + 2C^{2}O^{4} + H^{2}O^{2} \\ C^{20}H^{16}O^{8} &= C^{14}H^{6}O^{4} + C^{2}O^{4} \\ C^{14}H^{6}\,O^{4} &= C^{12}H^{6} + C^{2}O^{4}. \end{aligned}$$

Par oxydation indirecte, la naphtaline peut engendrer les corps suivants :

Les *phénols naphtaliques ou naphtols*. . . .	$C^{20}H^{8}O^{2}$
L'*oxynaphtol*.	$C^{20}H^{8}O^{4}$
Le *naptoquinon*.	$C^{20}H^{6}O^{4}$
L'*acide naphtalique*.	$C^{20}H^{6}O^{6}$

DÉRIVÉS CHLORÉS.

La naphtaline donne avec le chlore de nombreux dérivés, qui ont été étudiés avec persévérance par Laurent, il y a un demi-siècle. Ils ont été, dans ces dernières années, l'objet de nouvelles recherches, notamment par Faust et Saame, Atterberg, Widmann. Malgré cela, leur histoire est encore incomplète.

On connaît des produits d'addition, de substitution, ainsi que des produits d'addition et de substitution.

Les produits d'addition constituent les *chlorures de naphtaline :* ils renferment dans leur molécule une somme d'équivalents d'hydrogène et de chlore supérieure à la somme des équivalents d'hydrogène de la naphtaline ; la potasse alcoolique leur enlève de l'acide chlorhydrique pour donner naissance à des naphtalines chlorées.

Les *naphtalines chlorées* résultent de la substitution de l'hydrogène par le chlore, équivalent par équivalent. Elles ne sont pas attaquées par la potasse alcoolique.

Les mêmes remarques s'appliquent aux dérivés bromés de la naphtaline.

PRODUITS D'ADDITION.

1°

Dichlorure de naphtaline.

Formules { Équiv. . . . . $C^{20}H^{8}Cl^{2}$
{ Atom. . . . . $C^{10}H^{8}Cl^{2}$.

Syn. : *Chlorure de naphtaline. — Sous-chlorure de naphtaline.*

Ce corps, qui est le premier produit de l'action du chlore sur la naphtaline, est difficile à obtenir à l'état de pureté : si le courant de chlore n'a pas été assez prolongé, il reste de la naphtaline; s'il a été poussé trop loin, il y a formation d'autres composés plus chlorés. On arrête l'opération lorsque la masse a pris une consistance butyreuse; on laisse le tout à l'étuve pendant quelques jours, puis on fait un traitement à l'éther, véhicule qui laisse de côté la majeure partie du tétrachlorure; exposé au froid, le soluté laisse encore déposer un peu de tétrachlorure; soumis ensuite à l'évaporation, il abandonne le corps cherché, sensiblement pur (Laurent).

Fischer recommande la marche suivante : on fait avec la naphtaline et le chlorate de potassium, non en excès, des boulettes que l'on attaque par l'acide chlorhydrique concentré; il se forme simultanément du dichlorure et du tétrachlorure que l'on sépare en partie à la presse, le premier étant liquide, le second solide.

Pour enlever au liquide le tétrachlorure qu'il retient en dissolution, on lui ajoute deux fois son volume d'éther, puis de l'alcool et de petites quantités d'eau, ce qui détermine la précipitation du tétrachlorure tandis que les eaux mères retiennent le bichlorure, accompagné d'un peu de tétrachlorure chloré.

Le dichlorure de naphtaline est un liquide peu stable, dont la décomposition commence au-dessous de 100°. Il est soluble en toute proportion dans l'éther, beaucoup moins soluble dans l'alcool, la benzine et l'acide acétique. Avec la potasse alcoolique, il perd une molécule d'acide chlorhydrique et se change en α-chloronaphtaline, transformation qui tend de s'effectuer sous l'influence de la chaleur seule.

L'acide sulfurique de Nordhausen le dissout à chaud, avec dégagement d'acide chlorhydrique et formation d'un acide chloré sulfoconjugué.

Le chlore donne avec lui des chlorures de naphtaline chlorés, et le brome un composé chloro-bromé, cristallisé en petits prismes tricliniques (Laurent). A 150°, le sodium s'empare du chlore et met la naphtaline en liberté (Fischer).

2°

Tétrachlorure de naphtaline.

Formules { Équiv. . . . . $C^{20}H^{8}Cl^{4}$
Atom. . . . . $C^{10}H^{8}Cl^{4}$.

Syn. : *Bichlorure de naphtaline de Gerhardt. — Modification α.*

Il prend naissance :

Lorsque l'on fait passer un courant de chlore dans une solution chloroformique de naphtaline (Schwarger) ;

Lorsque l'on amène le gaz sous une cloche contenant des soucoupes superposées remplies de naphtaline. On se débarrasse des dérivés dichlorés et chlorés par des cristallisations répétées dans l'éther et dans l'huile de naphte (Leeds).

Il cristallise dans le chloroforme en gros prismes rhomboïdaux, fusibles à 182° (Faust et Saame), peu solubles dans l'alcool bouillant, un peu plus solubles dans l'éther (Laurent). L'acide azotique le dédouble avec formation d'acides oxalique et phtalique.

L'acide azotique à 1,45 le transforme en acide phtalique, dont le rendement est presque théorique ; les autres oxydants, comme le peroxyde de manganèse, ou le bichromate de potassium et l'acide sulfurique, ne fournissent pas d'acide phtalique (Fischer).

Attaqué par la potasse alcoolique, il donne du chlorure de potassium et de l'α-naphtaline dichlorée; chauffé vivement, il fournit surtout l'isomère β (Krafft et Becker). Avec l'oxyde d'argent, vers 200°, il donne du chloronaphtol $C^{20}H^{7}ClO^{2}$ et de la naphtaline dichlorée, fusible à 120° (Leeds).

La *modification* β, d'après Laurent, reste dans les eaux mères de la préparation précédente. On opère la séparation par des cristallisations dans l'éther, véhicule dans lequel le tétrachlorure α est peu soluble ; elle est considérée comme terminée, lorsque le produit se dissout instantanément dans l'éther, sans laisser de résidu.

Le tétrachlorure β est incolore, inodore, très soluble dans l'alcool, l'éther, le pétrole; il cristallise en petites lamelles sans forme déterminable; comme la plupart des combinaisons chlorées de la naphtaline, il reste volontiers en surfusion. Une dissolution alcoolique et bouillante de potasse caustique le change en chlorure de potassium et en une naphtaline dichlorée, fusible vers 101°, cristallisant en tables rhomboïdales de 103° (Laurent).

3°

Tétrachlorure de naphtaline chlorée.

Formules { Équiv. . . $C^{20}H^{7}Cl.Cl^{4}$
Atom. . . $C^{10}H^{7}Cl.Cl^{4}$.

Il en existe deux modifications :

La *variété* α s'obtient lorsque l'on dirige du chlore dans de la naphtaline fondue

(Faust, Saame), ou mieux, en faisant réagir le gaz sur la naphtaline monochlorée-α.

Elle cristallise dans le chloroforme en prismes fusibles à 131°,5; traitée par l'acide nitrique, elle fournit de l'acide phtalique. Chauffée avec une solution alcoolique de potasse, elle donne du chlorure de potassium et de la naphtaline trichlorée α; l'acide azotique formant l'oxyde avec production d'acide phtalique (Widmann).

La *variété* β a été préparée par Widmann par l'action du chlore sur la naphtaline β monochlorée.

Huile visqueuse, jaune, à odeur térébenthineuse, peu soluble dans l'alcool, facilement soluble dans la ligroïne, donnant avec la potasse alcoolique une naphtaline trichlorée fondant vers 180°.

4°

Tétrachlorure de naphtaline dichlorée.

Formules { Équiv. . . $C^{20}H^{6}Cl^{2}Cl^{4}$ / Atom. . . $C^{10}H^{6}Cl^{2}Cl^{4}$.

Plusieurs isomères répondent à cette formule.

1° α. — Obtenu par l'action du chlore sur la naphtaline α-dichlorée fondue; on purifie le produit dans l'alcool ou dans la ligroïne : le dérivé α reste comme résidu, tandis que l'isomère β passe dans le dissolvant.

Le chloroforme l'abandonne sous forme de prismes fusibles à 171° (Faust et Saame), très solubles dans l'alcool, l'acide acétique, la benzine, insolubles dans la ligroïne. Il donne avec la potasse alcoolique de l'α-naphtaline tétrachlorée, et, par oxydation, de l'acide dichlorophtalique.

Widmann admet que la naphtaline tétrachlorée α contient deux atomes de chlore dans chaque chaîne benzolique, et que les 4 atomes additionnels du tétrachlorure α se trouvent dans un seul noyau.

2° β. — En dirigeant du chlore dans une solution chloroformique de β-naphtaline dichlorée. Elle a le même point de fusion et la même forme cristalline que l'α-tétrachlorure de l'α-naphtaline dichlorée (Widmann), identité difficile à expliquer dans la théorie atomique.

3° γ. — S'obtient en faisant passer du chlore dans une solution chloroformique de γ-dichloronaphtaline, de manière à éviter toute élévation de température. On enlève le chlore à l'aide d'une solution étendue de potasse et on chasse le chloroforme par la chaleur.

Gros prismes fusibles à 85°, facilement solubles à chaud dans l'alcool, ne pouvant être distillés sans décomposition, et que la potasse alcoolique change en δ-naphtaline tétrachlorée.

5°

Dichlorure de naphtaline trichlorée.

Formules { Équiv. . . $C^{20}H^5Cl^3Cl^2$
Atom. . . $C^{10}H^5Cl^3Cl^2$.

Il existe deux isomères.

L'*isomère* α a été obtenu par Atterberg et par Widmann en soumettant à l'action du chlore la naphtaline γ dichlorée, en solution chloroformique.

Il cristallise dans l'alcool en gros prismes brillants, fusibles à 93°, se dissolvant lentement, mais abondamment, dans l'alcool bouillant, aisément solubles dans l'éther et le chloroforme. La potasse alcoolique le transforme en δ-naphtaline tétrachlorée, fusible à 141°.

L'*isomère* β s'obtient au moyen d'une solution de naphtaline α-monochlorée, dans l'acide acétique, et d'un courant de chlore ; le mélange s'échauffe, laisse déposer par le refroidissement une masse cristalline, qui est un mélange de deux corps différents, l'un fusible à 195° ; l'autre à 152°, et constituant le corps β.

Prismes courts, fragiles, transparents, peu solubles dans l'alcool, aisément solubles dans le chloroforme, que la potasse alcoolique transforme en naphtaline α-tétrachlorée.

Le produit fusible à 195° cristallise, dans un mélange d'alcool et de toluène, en prismes obliques, très peu solubles dans l'alcool et dans l'acide acétique ; il se dissout également dans la potasse alcoolique, mais le soluté ne précipite pas par l'eau. D'après son analyse, ce singulier composé paraît être une combinaison d'acide acétique avec un chlorure de naphtaline bichlorée, $C^{24}H^9Cl^5O^4$; en atomes,

$$C^{10}H^6Cl^2 \begin{cases} Cl^3 \\ O,C^2H^3O. \end{cases}$$

On obtient d'ailleurs le même corps par l'action du chlore sur la naphtaline dissoute dans l'acide acétique.

II

PRODUITS DE SUBSTITUTION.

1°

Naphtalines monochlorées.

Formules { Équiv. . . . . $C^{20}H^7Cl$
Atom. . . . . $C^{10}H^7Cl$.

1° La *naphtaline monochlorée-α, chlorure de naphtyle*, prend naissance :

En traitant le chlorure de naphtaline, $C^{20}H^8Cl^2$, par la potasse alcoolique (Laurent, Faust) ;

Par l'action du perchlorure de phosphore sur l'acide sulfonaphtalique (Carius), ou sur l'α-nitronaphtaline (de Koninck et Marquart) :

$$C^{20}H^7 (AzO^4) + PhCl^5 = C^{20}H^7Cl + PhCl^3O^2 + AzO^2Cl.$$

En chauffant l'α-nitronaphtaline saturée de chlore (Atterberg).

Pour la préparer, on dirige un courant de chlore, non en excès, à travers de la naphtaline bouillante et on l'isole par distillation fractionnée.

Liquide bouillant à 250°-252° (Faust et Saame), 251-253° (de Koninck et Marquart), à 260° (Carius), à 263° (Atterberg); sa densité à 6°,4 est égale à 1,2015, à 2,1015 à 15° (de K et M.), à 1,1081 à 16° (Rimarenko).

2° La *naphtaline monochlorée-β* a été obtenue :

Par l'action du perchlorure de phosphore sur le β-naphtol (Clève, Jublin) :

En attaquant par le même réactif le dérivé $(C^{20}H^7)^2S^2O^4$ (Clève) ;

Par l'échange de AzH^2 contre du chlore dans la β-naphtylamine (Liebermann).

On la prépare facilement en attaquant une molécule de sulfonate β naphtaline de sodium par une molécule de perchlorure de phosphore; la réaction terminée, on ajoute encore une molécule de ce dernier corps et on procède à la distillation (Rimarenko).

Elle cristallise dans l'alcool en beaux prismes brillants, fusibles à 55°,5-56° (Clève, Rimarenko, Palm) ; elle bout à 264°-266°, sous la pression de 0,751 ; sa densité à 16° est égale à 1,2656.

2°

Naphtalines bichlorées.

Formules { Équiv.. . . . . $C^{20}H^6Cl^2$
Atom.. . . . . $C^{10}H^6Cl^2$.

Laurent a décrit jusqu'à sept modifications isomériques répondant à cette formule : quatre d'entre elles ont été obtenues par la distillation du tétrachlorure de naphtaline; deux autres, en traitant ce corps par la potasse; la 7e, en soumettant la naphtaline à l'action directe du chlore. Les séparations ont été surtout effectuées par des distillations fractionnées, par le triage des cristaux, etc. Depuis Laurent, Faust et Saame n'ont pu reproduire par ces moyens que deux naphtalines dichlorées : la 1re, α, au moyen du tétrachlorure de naphtaline, fusible à 182°, et de la potasse alcoolique; la 2e β, en traitant par la potasse le produit brut de l'action du chlore sur la naphtaline, après avoir séparé la partie soluble dans l'éther et isolé le produit qui passe entre 280° et 285°.

Aujourd'hui, on admet 9 modifications isomériques dont l'histoire est encore incomplète.

1° $(\alpha_1\alpha_2)$. Obtenue :

En chauffant vivement, jusqu'à l'ébullition, le tétrachlorure de naphtaline fondant à 182° (Krafft et Becker);

En dirigeant du chlore dans une solution chloroformique de α-naphtaline chlorée (Widmann, Reverdin et Nölting);

Par l'action de l'anhydride chloreux sur la naphtaline (Hermann) ;

Au moyen du perchlorure de phosphore sur l'$\alpha_1\alpha_2$-nitrophtaline chlorée (Atterberg), ou sur l'α-nitro-α-naphtol (Atterberg), ou mieux sur l'acide chloro ou bromonaphtosulfurique (Clève, Jolin).

Ce corps, qui est la β-chloronaphtaline de Krafft et Becker, cristallise dans

l'alcool en aiguilles soyeuses qui fondent à 67-68° (Atterberg); il bout à 286°-287° sous la pression de 0,74 (K et B). Chauffé avec de l'acide azotique ordinaire, il se transforme en acide dichloronaphtalique (Atterberg).

2° (α_1 — α_2). On l'obtient :

En dirigeant du chlore dans l'α-nitronaphtaline fondue et distillant le produit de la réaction (Atterberg);

En attaquant l'α-dinitronaphtaline par le perchlorure de phosphore (Atterberg) :

Au moyen de l'acide sulfonitronaphtalique, provenant de l'action de l'anhydride sulfurique sur l'α-nitronaphtaline (Clève).

Cristallise dans l'alcool en aiguilles fusibles à 107°; donne un dérivé mononitré fusible à 142° et un dérivé dinitré fondant à 246° (Naphtaline γ-dichlorée).

3° (α_1-α_2). S'obtient :

En traitant la β-naphtaline binitrée par le perchlorure de phosphore (Atterberg);

Avec la β-nitro-chloronaphtaline, par l'échange de la molécule nitreuse contre du chlore (Atterberg).

4° (β-α. ?). C'est la naphtaline α-dichlorée de Faust et Saame, de Krafft et Becker, qui se produit dans le dédoublement du tétrachlorure de naphtaline par la potasse alcoolique. Elle fond à 35°-36°, bout à 280°-282°, donne avec l'acide nitrosulfurique un trinitrodérivé fondant à 178°.

5° *Naphtaline δ-dichlorée.* — En traitant l'acide α-naphtodisulfurique par le perchlorure de phosphore en excès.

Grands cristaux feuilletés fondant à 114°, facilement solubles dans l'alcool bouillant (Clève).

L'acide nitrique, ayant pour densité 1,21, attaque la dichloronaphtaline δ à la température de 140°, en donnant naissance à de l'acide phtalique monochloré, $C^{16}H^5ClO^8$ (Alèn).

Avec de l'acide nitrique concentré, après une semaine de contact, on obtient deux dérivés nitrés : *une dichloronaphtaline mononitrée*, fusible à 141°,5-142°, et un isomère dont le point de fusion est situé au voisinage de 95°.

En dissolvant la naphtaline dichlorée-δ dans l'acide acétique cristallisable, ajoutant de l'acide fumant et en chauffant pendant quelques minutes, il se forme un *dérivé dinitré* $C^{20}H^4Cl^2(AzO^4)^2$, qui cristallise en prismes fondant à 245-246°.

Enfin, avec l'acide fumant et à l'ébullition, on obtient un *dérivé trinitré*, qui cristallise en aiguilles aplaties, jaunes, verdissant à l'air, fusibles à 200-201° (Alèn).

6° *Naphtaline ε-dichlorée.*

Avec l'acide β-naphtodisulfurique et le perchlorure de phosphore (Clève), ou le β-naphtosulfonate de potassium et le perchlorure, à la température de 165° (Claus, Zimmermann).

Cristaux fondant à 135°, bouillant à 285°, peu solubles dans l'alcool, facilement solubles dans l'éther, la benzine et le chloroforme. Oxydée par de l'acide azotique de densité 1,2, la naphtaline dichlorée ε fournit à 150° un mélange d'acides phtaliques monochloré et mononitré.

Se prépare avec l'acide azotique moyennement concentré, à une douce chaleur, il se forme deux *dichloronaphtalines mononitrées*, l'une qui fond à 113°,5-114°, l'autre à 139-139,°5.

L'acide azotique fumant, sur une dissolution acétique du même corps, donne

naissance à un *dérivé dinitré*, qui cristallise en petites aiguilles d'un jaune pâle, fusibles à 252-253°.

Enfin, l'acide fumant, à l'ébullition, engendre un *dérivé trinitré* qui cristallise en aiguilles aplaties, d'un jaune pâle, fondant à 198-200°.

Par l'action du perchlorure de phosphore sur le dérivé dinitré, on obtient une *naphtaline tétrachlorée* dont les aiguilles entrelacées fondent à 159°,5-160°,5.

Lorsque le même corps est soumis à l'action de la potasse alcoolique, les groupes AzO^4 restent intacts et il se forme un *anisol dinitré*, $C^{20}H^{10}(AzO^4)O^2$, qui cristallise en petites aiguilles jaunes fondant à 228-229° (Alèn).

7° *Naphtaline η-dichlorée.*

En traitant l'acide β-naphtosulfonique nitré-β par le perchlorure de phosphore (Clève).

Petites aiguilles fusibles à 48°, donnant par oxydation, avec l'acide nitrique, un mélange d'acide chlorophtalique et d'acide nitrophtalique.

8° *Naphtaline θ-dichlorée.*

Avec l'acide δ-naphtosulfonique nitré-β et le perchlorure de phosphore (Clève).

Petites aiguilles fusibles à 61°,5, facilement solubles dans l'alcool.

9° *Dichloronaphtaline fusible à 120°.*

En chauffant 4 parties de tétrachlorure de naphtaline avec 3 parties d'oxyde d'argent (Leeds).

Feuillets minces, difficilement solubles dans l'alcool froid, facilement solubles à chaud, solubles dans l'éther.

3°

Naphtalines trichlorées.

Formules { Équiv . . . . $C^{20}H^5Cl^3$
Formules { Atom. . . . . $C^{10}H^5Cl^3$.

Il existe sans doute un grand nombre d'isomères répondant à cette formule. Voici l'énumération des six modifications qui ont été décrites.

1° *Naphtaline trichlorée* α (α, β, β_2).

Obtenue par Faust et Saame au moyen du tétrachlorure de naphtaline-α monochlorée et de la potasse alcoolique.

Elle fond à 128°-130° (F et S.), à 131°,5 (Widmann). Chauffée vers 200° avec de l'acide azotique, elle donne l'acide trichloronaphtalique nitré, $C^{16}H^2Cl^3(AzO^4)O^8$, dont l'anhydride fond à 107°. Widmann admet que tous les atomes de chlore se trouvent dans le noyau benzolique.

2° *Naphtaline trichlorée-β.*

Par l'action du chlore, à chaud, sur la nitronaphtaline-α (Atterberg).

Cristallise dans l'alcool en longues aiguilles, fusibles à 90°, facilement solubles dans l'alcool bouillant.

3° *Naphtaline trichlorée-γ.*

Par l'action du chlore sur l'α-nitronaphtaline, en recueillant ce qui passe vers 300° (Atterberg);

Avec l'acide α-sulfonaphtalique dichloré et le perchlorure de phosphore (Widmann).

Prismes fragiles, brillants, fusibles à 103°, facilement solubles dans l'alcool bouillant (Atterberg). Lorsqu'on les chauffe à 175° avec l'acide azotique, on obtient un acide chloré, probablement l'acide dinitronaphtalique dichloré.

4° *Naphtaline trichlorée* δ ($\alpha^1\alpha^2\alpha$).

Par l'action du perchlorure de phosphore sur la dinitronaphtaline-β, ou sur la naphtaline β-dichlorée nitrée (Widmann), ou encore sur la β-dinitrochloronaphtaline (Atterberg).

Longues aiguilles fusibles à 131°, facilement solubles à chaud dans l'alcool et dans l'acide acétique, donnant par oxydation avec l'acide nitrique un acide dichlorophtalique.

5° *Naphtaline trichlorée* ε.

Avec la nitro-η-dichloronaphtaline et le perchlorure de phosphore (Clève).

Aiguilles fusibles à 65°, facilement solubles dans l'alcool.

6° *Naphtaline trichlorée* γ.

Avec le perchlorure de phosphore et le corps que l'on obtient en chlorant le β-chlorure de sulfonaphtaline (Widmann).

Aiguilles fines fondant à 56°, facilement solubles dans la benzine, transformables à chaud par l'acide azotique étendu, vers 150°, en acide dichlorophtalique.

4°

Naphtalines tétrachlorées.

Formules { Équiv. . . . . $C^{20}H^4Cl^4$
Atom. . . . . $C^{10}H^4Cl^4$.

Cinq modifications isomériques répondant à cette formule ont été décrites et désignées, comme les naphtalines trichlorées, par les lettres α, β, γ, δ, ε.

1° α. En chauffant l'α-tétrachlorure de la dichloronaphtaline-α avec de la potasse alcoolique (Faust et Saame), ou encore du β-tétrachlorure de dichloronaphtaline, ou du β-dichlorure de naphtaline trichlorée (Widmann).

Longues aiguilles fusibles à 130°, donnant par l'acide nitrique de l'acide dichlorophtalique, $C^{16}H^4Cl^2O^8$, qui cristallise en petites aiguilles dont l'anhydride fond à 185°.

2° β. En traitant par le chlore, à chaud, l'α-dinitronaphtaline et en recueillant ce qui passe au delà de 305°.

Cristallise dans l'alcool en aiguilles incolores, fusibles à 194°, peu solubles dans l'alcool (Atterberg).

3° γ. Avec le β-tétrachlorure de la dichloronaphtaline α et la potasse alcoolique (Widmann).

Longues aiguilles nacrées, aplaties, peu solubles dans l'alcool et dans l'acide acétique, assez solubles dans la benzine. Point de fusion : 176°.

4° δ. Obtenue par Atterberg et Widmann en attaquant le dichlorure de naphtaline α-trichlorée par la potasse alcoolique. Elle prend encore naissance par l'action du même réactif sur le tétrachlorure de η-dichloronaphtaline (fondant à 85°,7).

Elle est sous forme d'aiguilles flexibles, peu solubles dans l'alcool et dans l'acide acétique, facilement solubles dans la benzine, fusibles à 140°.

Elle donne avec l'acide azotique fumant un dérivé mononitré, qui fond à 154-155°, et qui cristallise dans un mélange d'alcool et de toluène en tables rhombiques, assez volumineuses.

5° ε. Avec la γ-naphtaline binitrée-bichlorée et le perchlorure de phosphore, (Atterberg, Widmann).

Longues aiguilles, fusibles à 180°, difficilement solubles dans l'alcool.

5°

Naphtalines perchlorées.

Formules { Équiv. . . . . $C^{20}H^{3}Cl^{5}$
{ Atom. . . . . $C^{10}H^{3}Cl^{5}$.

Deux modifications isomériques α et β.

La *variété* α a été obtenue en chauffant, à 180°-200°, une molécule de dichloronaphto-quinon, $C^{20}H^{6}Cl^{2}O^{4}$, avec deux molécules de perchlorure de phosphore contenant un peu d'oxychlorure (Græbe).

Aiguilles incolores, fusibles à 167°,5, insolubles dans l'eau, peu solubles à froid dans l'alcool, très solubles dans l'alcool bouillant, distillant sans décomposition au-dessus de 360°, susceptibles d'être transformées par l'acide azotique, vers 180°-200°, en acide tétrachlorophtalique.

La *variété* β a été préparée par Atterberg et Widmann en attaquant par le perchlorure de phosphore la δ-tétrachloronaphtaline nitrée.

Tables blanchâtres, fusibles à 177°, très peu solubles dans l'alcool, ne donnant par l'acide nitrique aucun dérivé nitré, mais de l'acide phtalique trichloré et un corps oxygéné qui paraît être un quinon.

6°

Naphtaline hexachlorée.

Formules { Équiv. . . . . $C^{20}H^{2}Cl^{6}$
{ Atom.. . . . . $C^{10}H^{2}Cl^{6}$.

Obtenue par Laurent, dans le traitement à chaud de la naphtaline trichlorée par le chlore.

Prismes hexagonaux, fusibles à 143°, distillables sans décomposition, peu solubles dans l'alcool, solubles dans 20 p. d'éther, et que l'acide azotique transforme en naphto-quinon chloré, $C^{20}Cl^{6}O^{4}$.

La *naphtaline heptachlorée* de Faust et Saame ne paraît pas être un composé défini, car Widmann, en la préparant d'après le procédé qui a servi à obtenir ce corps, a isolé d'abord un corps fusible à 90°, lequel, après des cristallisations 70 fois répétées, s'est dédoublé en deux dérivés chlorés, l'un d'eux fondant à 164°, l'autre à 70°.

7°

Naphtaline perchlorée.

Formules { Équiv. . . . . $C^{20}Cl^8$
{ Atom.. . . . . $C^{10}Cl^8$.

Elle a été préparée par MM. Berthelot et Jungfleisch en chlorant d'abord la naphtaline par le chlore, en épuisant ensuite l'action du chlore avec le concours du chlorure d'antimoine, puis sublimant le produit et le faisant cristalliser dans le sulfure de carbone.

Elle cristallise en prismes volumineux, et non en fines aiguilles fragiles, comme l'indique Laurent. Ces cristaux appartiennent au système du prisme rhomboïdal droit.

Elle fond à 135° (B. et J.), à 203° (Ruoff). Elle bout à 403° du thermomètre à air de M. Berthelot, point de fusion qui n'est pas d'ailleurs absolument fixe, car, à cette haute température, elle éprouve un commencement de décomposition ; d'après ce chiffre, on voit que pour chaque équivalent d'hydrogène remplacé par le chlore, le point d'ébullition s'élève d'environ 23°,5 :

Naphtaline. 216°
— perchlorée. . . $216 + 23°,5 \times 8 =$ 404°

tandis que pour la benzine, le point d'ébullition s'élève dans les mêmes circon stances de 42° environ :

Benzine . . . . 80°,5
— perchlorée. . . $80°,5 + 42 \times 6 =$ 332°,5.

La naphtaline perchlorée est assez soluble dans le sulfure de carbone : 20^{cc} de ce liquide en dissolvent 5,188 à la température de 14°.

Soumise à la distillation, elle perd du chlore, donne naissance à des dérivés résineux colorés, à des corps moins volatils et plus solubles dans le sulfure de carbone que leur générateur.

Chauffée avec l'hydrate de potasse, elle est vivement attaquée avec dégagement de vapeurs violettes caractéristiques ; la solution alcaline, reprise par l'eau, précipite par l'acide chlorhydrique des flocons humoïdes dont la nature n'est pas autrement connue.

Attaquée par l'acide iodhydrique, elle engendre des carbures saturés, notamment des hydrures d'acétylène et d'éthylène. Portée au rouge dans un courant d'hydrogène, elle se change en carbures résineux qui se trouvent dans les mêmes circonstances avec la naphtaline, carbures complexes qui contiennent du dinaphtyle, $C^{20}H^{14}$.

Chauffée avec du chlorure d'iode, ou mieux avec du perchlorure d'antimoine, entre 280° et 300°, elle se scinde en perchlorure de carbone, sesquichlorure de carbone et benzine perchlorée.

DÉRIVÉS BROMÉS.

I

PRODUITS DE SUBSTITUTION.

1°

Napthaline bromée.

Formules { Équiv. . . . . $C^{20}H^7Br$
Atom. . . . . $C^{10}H^7Br$.

On connaît deux isomères α et β.

La *naphtaline bromée* α a été obtenue :

Par l'action directe du brome sur la naphtaline (Laurent, Wahlforss), ou sur le mercure-naphtyle (Otto) ;

Avec la naphtylamine bromée, par élimination de AzH^2 (Rother) ;

En chauffant à 250° la naphtaline avec du bromure de cyanogène (Merz, Weith).

On la prépare aisément en ajoutant goutte à goutte du brome dans une solution sulfocarbonique de naphtaline (Glaser).

Liquide bouillant sans décomposition à 277° (Wahlforss), à 277°-278° (Otto et Möries), à 285° (Glaser), ayant pour densité 1,5 à 12° ; elle est soluble dans l'alcool, la benzine et l'éther.

Elle est inattaquable par la potasse alcoolique, même bouillante. Traitée par le sodium, elle fournit un peu de dinaphtyle (Lossen) :

$$2C^{20}H^7Br + Na^2 = 2NaBr + C^{40}H^{14}.$$

L'amalgame de sodium, en solution alcoolique, régénère la naphtaline ; oxydée par l'acide chromique, en présence de l'acide acétique, elle fournit de l'acide phtalique (Beilsten et Kurbatow).

Chauffée avec l'acide azotique, d'une densité de 1,4 elle fournit une huile lourde, qui finit par cristalliser dans l'alcool en aiguilles jaunes fusibles à 85° ; c'est la *naphtaline monobromée mononitrée*.

Enfin, elle se dissout dans l'acide sulfurique fumant, en formant un acide naphtylsulfureux bromé α, dont le chlorure cristallise en prismes fusibles à 86°-87° et dont le bromure fond à 114° (Jolin).

La *naphtaline monobromée* β se prépare avec la β-naphtylamine, par l'échange de AzH^2 contre du brome (Liebermann).

Cristaux feuilletés, fusibles à 68°, solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine et le chloroforme.

Elle donne avec l'acide sulfurique fumant un acide *naphtylsulfureux* β, que le brome transforme en acide dibromé ; le chlorure de cet acide dibromé,

$$C^{20}H^5Br^2S^2O^4Cl$$

cristallise en aiguilles fusibles à 108°-109°, tandis que l'amide correspondant,

$C^{20}H^5Br^2S^2O^4,AzH^2$,

est sous la forme de petits cristaux fusibles à 237°-238° (Jolin).

2°

Naphtalines dibromées.

On en connaît six modifications qui vont être indiquées sommairement :

1° *Naphtaline dibromée* α $(\alpha_1\beta_2)$.

Se produit en petite quantité, ainsi que la variété suivante, lorsque l'on attaque la naphtaline par le brome (Jolin, Glaser).

Aiguilles fusibles à 59° (Laurent), à 60°,5-61° (Jolin), à 64° (Meldola), 71° (Guareschi).

2° *Naphtaline dibromée* β $(\alpha_1\alpha_2)$.

Prend naissance :

Lorsque l'on attaque la naphtaline par le brome (Glaser);

Par l'action du brome sur la nitronaphtaline (Guareschi);

Avec de la nitronaphtaline bromée, fusible à 85°, et le perbromure de phosphore;

En traitant l'acide naphthionique par l'acide nitreux, ce qui donne l'acide diazonaphthionique de Clève, corps diazoté qui fournit par l'acide bromhydrique un acide bromonaphtylsulfureux dont le sel potassique est ensuite simplement distillé (Jolin).

Longues aiguilles fusibles à 80°,5-81°, susceptible de former un dérivé nitré, fusible à 116°5 (Guareschi).

3° *Naphtaline dibromée* γ $(\alpha_1 - \alpha_2)$.

On admet qu'elle se forme, en même temps que la variété γ, par l'action du brome sur une solution aqueuse d'acide α-sulfonaphtalique (Wickelhaus et Darmstadler), ou encore avec la naphtaline dinitrée α, fusible à 217°; et le perchlorure de phosphore (Jolin).

Cristallise dans l'acide acétique en aiguilles fusibles à 126°-127° (W. et D.) à 129° (Jolin); peu soluble dans l'alcool.

4° *Naphtaline dibromée* δ.

Avec l'acide α-disulfonaphtalique et le perchlorure de phosphore (Jolin). L'acide disulfonique α, $C^{20}H^6(S^2O^6H)^2$ donne aussi le même produit, lorsqu'on traite son sel potassique par le perbromure (Ebert et Merz).

Cristaux fusibles à 140°,5.

5° *Naphtaline dibromée* ε (?)

Avec l'acide sulfonique de la bromonaphtaline-α et le perbromure de phosphore. Fond à 159°,5.

6° *Naphtaline dibromée* η.

Se produit en même temps que la variété γ lorsque l'on attaque par le brome l'acide naphtylsulfureux α (Darmstadler et Wickelhaus).

Aiguilles fusibles à 76°-77°, peuvent être distillées sans décomposition. Elles paraissent identiques avec celles de la variété β, décrite par Glaser dès l'année 1865.

En résumé, on voit que les naphtalines dibromées isomériques se distinguent surtout par les points de fusion, qui peuvent varier entre 60° et 150°, points de fusion toujours plus élevés que ceux des dérivés chlorés correspondants, comme l'indique le tableau ci-contre :

	$C^{20}H^6Br^2$	$C^{20}H^6Cl^2$	Différences.
α.	60°,5-61°.	35°-36°.	25°,5-25°
β.	80°,5-81°.	68°.	12°,5-13°
γ.	107°.	129°.	22°
δ.	140°,5.	114°.	26°,5
ε.	159°,5	135°.	29°,5

3°

Naphtalines tribromées.

Formules { Équiv. . . . . $C^{20}H^5Br^3$
Atom.. . . . . $C^{10}H^5Br^3$.

Trois modifications connues, α ,β, γ.

1° *Naphtaline tribromée* α.

Obtenue par Laurent, en attaquant la naphtaline par le brome.

Dans la préparation du bromhydrate de naphtaline dibromée, il se forme ordinairement des produits huileux qui laissent déposer de la naphtaline tribromée en petits grains que l'on purifie par compression, puis par cristallisation dans l'alcool bouillant.

Belles aiguilles incolores, fusibles à 75° (Glaser), facilement solubles dans l'éther.

2° *Naphtaline tribromée* β ($\alpha_1\alpha_2$-α_1).

Obtenue par Jolin en faisant réagir le perbromure de phosphore sur l'α-nitronaphtaline dibromée.

Aiguilles fusibles à 85°, solubles dans l'alcool.

3° *Naphtaline tribromée* γ.

Obtenue par Jolin en attaquant par le perbromure de phosphore le sel potassique de l'acide β-naphtylsulfureux dibromé.

Aiguilles courtes et fragiles, fusibles à 86°,5.

4°

Naphtaline tétrabromée.

Formules { Équiv. . . . . $C^{20}H^4Br^4$
Atom. . . . . $C^{10}H^4Br$.

Se forme dans la distillation du tétrabromure de naphtaline dibromée (Laurent).

D'après Glaser, on l'obtient plus commodément lorsque l'on fait digérer pendant quelques jours, à une température voisine de 70°, parties égales de brome et de

naphtaline dibromée. Par le refroidissement, le tout se prend en masse que l'on broie avec de l'éther pour enlever des matières étrangères. On la dissout ensuite dans la benzine bouillante, qui l'abandonne en aiguilles blanches groupées circulairement.

Elle est insoluble dans l'alcool et dans l'éther, volatile sans décomposition, inattaquable par la potasse alcoolique, à peine altérée par l'acide nitrique concentré et bouillant.

5°

Naphtaline pentabromée.

Formules { Équiv. . . . . $C^{20}H^{3}Br^{5}$
{ Atom. . . . . $C^{10}H^{3}Br^{5}$.

Elle a été préparée par Glaser en chauffant en vase clos, vers 150°, 2 parties de naphtaline tétrachlorée et 1 partie de brome. A l'ouverture des tubes, il se dégage de l'acide bromhydrique; on purifie le résidu par des lavages à l'éther, puis par dissolution dans la benzine bouillante.

Cristaux incolores, insolubles dans l'alcool et dans l'éther, volatils sans décomposition, inattaquables par le brome et la potasse alcoolique.

Elle n'est attaquée par l'acide nitrique bouillant que par une ébullition prolongée pendant 2 ou 3 jours; le produit de la réaction, versé dans de l'eau, donne une matière jaune, en partie seulement soluble dans l'éther. La partie insoluble cristallise en aiguilles dans la benzine bouillante, tandis que la partie soluble cristallise dans l'alcool bouillant en aiguilles qui paraissent être de l'acide monobromophtalique.

6°

Naphtaline hexabromée.

Formules { Équiv. . . . . $C^{20}H^{2}Br^{6}$
{ Atom. . . . . $C^{10}H^{2}Br^{6}$.

Obtenue par Gessner en chauffant, vers 350°, la naphtaline pentabromée avec du brome tenant en dissolution un peu d'iode.

Fines aiguilles fusibles à 245°-246°, volatiles sans décomposition, insolubles dans l'alcool et dans l'éther, assez solubles, surtout à chaud, dans la benzine, le toluène, le chloroforme et l'aniline.

II

PRODUITS D'ADDITION.

Tétrabromure de naphtaline dibromée.

Formules { Équiv. . . . . . . $C^{20}H^{6}Br^{6}$
{ Atom. . . . . . . $C^{10}H^{6}Br^{6}$.

Laurent a décrit cinq bromhydrates de naphtaline bromée. Glaser, en suivant

exactement la méthode suivie par Laurent, n'a pu réussir à les isoler à l'état de pureté. Il a obtenu des liquides huileux qui paraissent constituer des mélanges de bromhydrates de naphtaline di, tri et tétrabromée, corps qui se scindent à la distillation, ou mieux par la potasse alcoolique, en acide bromhydrique et en naphtalines bi, tri et tétrabromées :

$$C^{20}H^6Br^2, C^{20}H^5Br^3, C^{20}H^4Br^4.$$

Soumis à l'influence du brome, ils donnent tous le même bromure :

$$C^{20}H^6Br^6 \text{ ou } C^{20}H^6Br^2, Br^4 ;$$

dérivé qui se forme également toutes les fois que la naphtaline est mise en contact, à la température ordinaire, avec un excès de brome.

Pour purifier ce tétrabromure, on l'expose à l'air, afin de volatiliser le brome libre ; on le traite ensuite à chaud par l'éther, qui dissout les parties liquides et qui laisse le composé $C^{20}H^6Br^6$ sous la forme de cristaux rhombiques, légèrement jaunâtres.

L'acide nitrique, concentré et bouillant, le transforme lentement en une masse résineuse jaune, et en un liquide volatil, probablement le dinitroforme bibromé,

$$C^2Br^2(AzO^4)^2,$$

liquide qui renferme, à l'état de dissolution, de l'acide dibromophtalique. Sous l'influence d'une chaleur prolongée, il finit par se décomposer en acide bromhydrique et en naphtaline tétrabromée :

$$C^{20}H^6Br^6 = 2HBr + C^{20}H^4Br^4.$$

Laurent a encore décrit :

Un *bibromure de naphtaline tribromée*,

$$C^{20}H^5Br^3Br^2,$$

composé qui accompagne ordinairement le tétrabromure de naphtaline bibromée.

Pour séparer ces deux corps, on fait bouillir le mélange avec de l'éther, qui dissout de préférence le bibromure et l'abandonne, à l'évaporation spontanée, sous forme d'aiguilles blanches, microscopiques, qui se décomposent à la distillation en acide bromhydrique, brome et matière cristalline à peine soluble dans l'éther.

Un *tétrabromure de naphtaline tribromée*,

$$C^{20}H^5Br^3.Br^4,$$

corps qui se produit lorsque l'on chauffe un mélange de brome et de naphtaline bibromée. Il cristallise en prismes tricliniques qui diffèrent à peine d'un prisme monoclinique.

Il est très peu soluble dans l'éther ; il abandonne des vapeurs de brome à la distillation.

III

DÉRIVÉS CHLOROBROMÉS.

Plusieurs produits de substitution, à la fois chlorés et bromés, ont été obtenus par Laurent :

1° La *naphtaline dichlorobromée*, $C^{20}H^{5}Cl^{2}Br$.

On prépare ce composé en mettant dans un flacon la naphtaline dichlorée avec un léger excès de brome ; au bout de 48 heures, on ajoute un peu d'alcool et d'ammoniaque pour enlever le brome libre, puis on fait cristalliser dans l'alcool bouillant, qui retient en dissolution la naphtaline dichlorée non attaquée.

La naphtaline bromo-bichlorée est incolore, assez soluble dans l'alcool, très soluble dans l'éther; elle cristallise dans ce dernier véhicule en aiguilles à 6 pans, qui entrent en fusion vers 80° ; lorsque la solidification est complète, sa surface possède un aspect moiré.

On peut la distiller sans décomposition. La potasse alcoolique est sans action sur elle.

2° La *naphtaline dichloro-dibromée*, $C^{20}H^{4}Cl^{2}Br^{2}$, dont on connaît deux modifications isomériques :

La *modification* α, qui se forme avec le brome et la naphtaline dichlorée.

Par l'évaporation lente de sa solution éthérée, elle se dépose sous la forme de petits prismes brillants, transparents, appartenant au système triclinique. Elle fond à 170° ; elle est à peine soluble dans l'alcool et dans l'éther. Elle peut être distillée sans décomposition et elle est indécomposable par la potasse.

La *modification* β résulte de l'action du chlore sur la naphtaline bibromée.

Elle se dépose, par évaporation spontanée, de sa solution éthérée, en petits prismes tricliniques, plus hauts que larges, sans facettes modifiantes.

Elle est peu soluble dans l'éther et dans l'alcool bouillant.

Elle fond à 166° et cristallise, par le refroidissement, en masses fibreuses.

Elle distille sans altération et la potasse n'a pas d'action sur elle.

3° La *naphtaline bromotrichlorée*, $C^{20}H^{4}Cl^{3}Br$, qui comprend trois isomères :

La *modification* α, qui se prépare en exposant au soleil un mélange de brome et de naphtaline trichlorée. Elle cristallise en prismes hexagonaux.

La *modification* β se forme par l'action du chlore sur la naphtaline bibromée ; on traite ensuite le produit par la potasse alcoolique.

Cristaux à peine solubles dans l'alcool, facilement solubles dans l'éther.

La *modification* γ se produit en même temps que la naphtaline trichlorée, par la distillation du tétrachlorure de naphtaline dibromée.

Prismes obliques, peu solubles dans l'alcool et dans l'éther.

4° La *naphtaline dibromotrichlorée*, $C^{20}H^{3}Cl^{3}Br^{2}$.

Existe sous deux formes isomériques :

La *variété* α, qui a été préparée par Laurent en faisant bouillir le tétrachlorure de naphtaline bibromochlorée avec une dissolution alcoolique de potasse. On la purifie par dissolution dans l'éther bouillant, qui la laisse déposer en petits prismes très brillants, fusibles à 165° et se solidifiant en prismes allongés.

La *variété* β de Laurent, qui provient de l'action du brome sur le tétrachlorure de naphtaline.

Poudre blanche, à peine soluble dans l'éther.

Parmi les produits d'addition et de substitution chlorobromés, les suivants ont été décrits par Laurent :

1° Le *tétrabromure de naphtaline chlorobromée*,

$$C^{20}H^{6}ClBr^{5} = C^{20}H^{6}ClBr,Br^{4}.$$

On traite la naphtaline chlorée par le brome; il se dégage de l'acide bromhydrique et on purifie le produit dans l'éther bouillant.

Petits prismes incolores, appartenant au système triclinique, fondant vers 110°, se décomposant avec dégagement de brome et d'acide bromhydrique.

2° Le *dichlorure de naphtaline bromée*, $C^{10}H^{4}Br.Cl^{2}$.

On fait passer du brome dans de la bromonaphtaline brute; celle-ci s'épaissit peu à peu et laisse bientôt déposer des cristaux que l'on sépare par décantation du liquide huileux qui les imprègne; on les lave à l'éther froid, puis on les fait cristalliser dans l'éther bouillant.

Petites tables qui dérivent d'un prisme oblique à base rhomboïdale, fusible à 165°.

3° Le *tétrabromure de naphtaline dichlorée*, $C^{20}H^{6}Cl^{2}Br^{4}$.

Il se prépare par l'action du brome sur de la naphtaline bichlorée en excès; celle-ci se dissout d'abord, puis, au bout de quelques heures, sans qu'il y ait dégagement d'acide bromhydrique, il se dépose une masse cristallisée qui est lavée à l'éther; on la purifie par cristallisation dans l'éther bouillant.

Cristaux qui appartiennent au système monoclinique, très irréguliers, présentant rarement des modifications symétriques. Ils sont incolores, très peu solubles dans l'éther, fondent au delà de 100°, en se colorant en rouge et en dégageant du brome; il y a en même temps régénération de naphtaline dichlorée. Ils sont à peine attaqués par une dissolution alcoolique et bouillante de potasse.

En présence d'un excès de brome, il se produit des dérivés plus bromés, difficiles à isoler les uns des autres.

4° *Trichlorobromure de naphtaline*, $C^{20}H^{8}Cl^{3}Br$.

Prismes rhomboïdaux obliques qui s'obtiennent lorsque l'on attaque le tétrachlorure de naphtaline par le brome.

5° Le *tétrachlorure de naphtaline dibromée*, $C^{20}H^{6}Br^{2}.Cl^{4}$.

Se prépare au moyen du chlore et de la naphtaline bibromée fondue. Il se forme un liquide épais; en y ajoutant un peu d'éther, le mélange laisse déposer une poudre qui cristallise en longs prismes monocliniques, incolores, peu solubles dans l'alcool et dans l'éther, fusibles vers 155°.

6° Le *tétrachlorure de naphtaline*, $C^{20}H^{5}ClBr^{2}.Cl^{4}$.

Se forme par l'action du chlore sur le tétrachlorure de naphtaline bibromée.

Prismes tricliniques, très peu solubles dans l'éther, fusibles vers 150°.

NAPHTALINE MONOIODÉE.

Formules { Équiv. . . . . . . $C^{20}H^7I$
Atom. . . . . . . $C^{10}H^7I$.

D'après Otto et Möries, on l'obtient en ajoutant de l'iode dans une solution sulfocarbonique de diiodure de mercure-naphtyle, tant que la coloration violette subsiste. On sépare l'iodure de mercure par filtration, on évapore le sulfure de carbone et on lave le résidu avec une dissolution d'iodure de potassium :

$$Hg^2(C^{20}H^7)^2 + 2\,I^2 = 2C^{20}H^7I + 2HgI.$$

Huile épaisse, incolore, ne se solidifiant pas à — 20°, bouillant au-dessus de 300°, plus dense que l'eau dans laquelle elle est insoluble ; très soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, le sulfure de carbone ; son odeur rappelle celle de la naphtaline bibromée.

La naphtaline monoidée dissout l'iode et l'iodure de mercure. L'acide sulfurique met de l'iode en liberté. L'amalgame de sodium décompose facilement la solution alcoolique, avec mise en liberté d'iode et régénération de la naphtaline. A 160°, elle donne avec la potasse alcoolique de l'iodure de potassium, de la naphtaline et des produits résineux.

D'après Baeyer, la naphtaline monoidée est solide : elle est sous forme de cristaux jaunes, granulés, fusibles à 89°, décomposables vers 134°, en dégageant des produits gazeux.

Ces résultats contradictoires peuvent s'expliquer par l'existence de plusieurs dérivés isomériques iodosubstitués.

C'est ainsi que Jacobsen a obtenu une *iodonaphtaline*-β, en prenant pour point de départ le sulfate de β-naphtylamine. Ce sel, additionné de nitrite de potassium et d'acide sulfurique, fournit du sulfate de diazonaphtylamine, lequel donne avec l'acide iodhydrique un vif dégagement gazeux et un dépôt cristallin ; celui-ci, purifié par cristallisation dans l'eau et par distillation dans un courant de vapeur d'eau, se présente sous forme de feuillets cristallins, incolores, fusibles à 54°,5, solubles dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique. Le corps ainsi préparé est la β-iodonaphtaline ; traitée par les iodures alcooliques, en présence du sodium, elle régénère la naphtaline (Jacobsen, *Soc. chimique*, t. XXXVI, p. 502).

DÉRIVÉS NITRÉS.

Ils sont au nombre de 4 principaux : les naphtalines mono, bi, tri et tétranitrées. Chacun d'eux, excepté le premier, présente des modifications isomériques qui ont été étudiées par Widmann.

Dans chacune de ces molécules nitrées, on peut introduire soit du chlore, soit du brome, d'où résultent de nombreux dérivés qui ont été étudiés par Aguiar, Widmann.

Soumis à l'action des agents réducteurs, ils peuvent échanger leur oxygène

contre de l'hydrogène, à la manière de la nitrobenzine, pour engendrer des alcalis organiques :

La naphtylamine.	$C^{20}H^{9}Az$
La naphtylamine nitrée.	$C^{20}H^{8}(AzO^{4})Az$
La naphtidine.	$C^{20}H^{10}Az^{2}$, etc.

Tous ces alcalis sont cristallisés, parfaitement définis ; ils peuvent donner naissance à des matières colorantes, généralement peu stables, étudiées par Perkin, Roussin, Jacquemin, Scheurer-Kestner, Dusart, etc.

1°

NITRONAPHTALINE.

Formules { Équiv. . . . . . . $C^{20}H^{7}(AzO^{4})$
Atom. . . . . . . $C^{10}H^{7}(AzO^{2})$.

Syn. : *Naphtaline nitrée α.*

Il n'existe qu'un seul dérivé mononitré de la naphtaline. Il résulte de l'action de l'acide azotique sur ce carbure d'hydrogène (Beilstein et Kurbatow, Guareschi).

Elle se forme :

Au moyen de l'α-naphtaline dinitrée, par l'échange d'une molécule nitreuse contre de l'hydrogène (B. et K.);

Avec la naphtalamine nitrée, par l'échange du groupe AzH^{2} (Liebermann).

Pour la préparer, Aguiar ajoute de l'acide nitrique ordinaire dans une solution acétique de naphtaline et fait bouillir le soluté pendant une 1/2 heure. Il ne se dégage pas de vapeurs nitreuses et la nitronaphtaline se dépose par le refroidissement ; on la purifie par cristallisation dans l'alcool.

Lorsque l'on opère en grand, on peut distiller vers 120° pour enlever l'acide acétique qui sert dans une autre préparation : le résidu se sépare en deux couches, l'inférieure renfermant la nitronaphtaline.

Piria conseille la marche suivante : On abandonne à une basse température, pendant plusieurs jours, un mélange de 1 partie de naphtaline avec 5 ou 6 p. d'acide nitrique, d'une densité de 1,35. On filtre, on lave à l'eau et on sèche le produit de la réaction. La naphtaline nitrée est délayée dans un peu d'alcool, puis dissoute à froid dans le sulfure de carbone ; on chasse celui-ci par distillation et on reprend la masse par la plus petite quantité possible de sulfure de carbone ; on évapore et on fait cristalliser le résidu dans l'alcool (Beilstein et Kurbatow).

La naphtaline mononitrée cristallise dans l'alcool en beaux prismes aiguillés, d'un jaune de soufre, doués d'une odeur particulière, fondant à 58°,5 (B. et K.), à 61° (Aguiar), bouillant à 304° (de Koninck, Marquart) ; sa densité à 4° est égale à 1,331 (Schröder). D'après Beilstein et Kurbatow, 100 p. d'alcool marquant 87° en dissolvent 2,81 à la température de 15°.

Les oxydants la transforment en acide nitrophtalique, fondant à 155° ; le perchlorure de phosphore, en chloronaphtaline-α ; le chlore, en chloronaphtaline-α, dichloronaphtaline-α, dichloronaphtalines β et γ, trichloronaphtalines, β-tétrachloronaphtaline (Atterberg).

D'après Baumhauer, elle se comporte autrement que la nitrobenzine sous l'influence de l'acide bromhydrique : il ne se forme pas de naphtylamine, mais il se dégage du brome, du bioxyde d'azote et il se forme de la naphtaline monobromée :

$$C^{20}H^7(AzO^4) + 2HBr = C^{20}H^7Br + H^2O^2 + Br + AzO^2.$$

Il se forme en outre un corps solide, qui paraît être de la naphtaline dibromée fondant à 110°, corps résultant de l'action du brome mis en liberté sur une partie de naphtaline nitrée.

Lorsque l'on distille la nitronaphtaline avec 20 à 25 p. de poudre de zinc, il se sublime au-dessus de 300° de longues aiguilles brillantes, insolubles dans l'eau, l'alcool et l'éther, peu solubles dans le chloroforme, plus facilement solubles dans le sulfure de carbone. Elles fondent vers 280°, répondent à la formule $C^{40}H^{14}Az^2$, et prennent naissance d'après l'équation suivante :

$$2C^{20}H^7(AzO^4) + 4Zn^2 = 8ZnO + C^{40}H^{14}Az^2.$$

Ce corps est l'*azonaphtaline* (Dœr).

2°

NAPHTALINES DINITRÉES.

$$\text{Formules} \begin{cases} \text{Équiv.} \ \dots\dots & C^{20}H^6(AzO^4)^2 \\ \text{Atom.} \ \dots\dots & C^{10}H^6(AzO^2)^2 \end{cases}$$

On connaît les trois modifications suivantes :

1° *Naphtaline dinitrée* α ($\alpha_1 - \alpha_2$). — Elle se forme, en même temps que la variété β, lorsque l'on attaque la naphtaline par l'acide nitrique.

Pour la préparer, on met 100 p. de naphtaline dans 300^{cc} d'acide nitrique ordinaire et on abandonne le mélange à lui-même pendant 24 heures. On ajoute alors 160^{cc} d'acide sulfurique et on chauffe le tout au bain-marie pendant 24 heures. La masse est lavée à l'eau, puis au sulfure de carbone; la partie non dissoute est lavée à froid avec l'acétone, puis dissoute à chaud dans ce véhicule. En suivant cette marche, toute la naphtaline nitrée β reste dans les eaux mères, lorsque le point de fusion s'est élevé à 210-212°. Pour achever la purification du produit, on le fait cristalliser une dernière fois dans le xylène (Beilstein et Kurbatow).

La naphtaline dinitrée α cristallise dans l'acide acétique en aiguilles hexagones, qui fondent à 211° (Hallemann), à 216° (Aguiar). Elle est très peu soluble dans l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone, la benzine, l'acide nitrique froid.

Chauffée à 150° avec de l'acide azotique étendu, ayant une densité de 1,15, elle donne de l'acide nitrophtalique ordinaire, de l'acide dinitrobenzoïque et un peu d'acide picrique; avec le perchlorure de phosphore, de la dichloronaphtaline γ.

2° *Naphtaline dinitrée* β. — Elle se prépare en même temps que la précédente. Pour la débarrasser de son isomère, qui l'accompagne constamment, on a proposé successivement l'emploi du chloroforme (Darmstaeder, Wickelhaus), de la benzine ou de l'acide acétique (Aguiar), de l'acétone (Beilstein et Kurbatow), dissolvants dans lesquels elle est plus soluble que la variété α. La séparation n'est difficile que lorsque le produit brut contient un dérivé trinitré, dont la solubilité se rapproche beaucoup de la sienne.

Elle cristallise en prismes rhomboïdaux aplatis, fusibles à 170° (Aguiar). D'après Beilstein et Kurbatow, à la température de 19°,

100 p.	de chloroforme en dissolvent.	1.096
»	d'alcool à 88°.	0,1886
»	de benzine.	0,72.

Traitée par l'acide nitrique fumant, elle donne la β-trinitronaphtaline de Laurent, puis la β-tétranaphtaline (Aguiar); par le perchlorure de phosphore, de la naphtaline tétrachlorée, accompagnée d'un peu de naphtaline dichlorée (Atterberg).

Chauffée à 150° avec de l'acide azotique étendu, elle fournit de l'acide dinitrobenzoïque, de l'acide picrique, de l'acide dinitrophtalique, dernier corps qui cristallise en gros prismes fusibles à 226°, très solubles dans l'eau, l'alcool, l'éther, la ligroïne, la benzine, insolubles dans le sulfure de carbone (Beilstein et Kurbatow).

3° *Naphtaline dinitrée* γ (α β). — Obtenue par Liebermann et Hammerschlag en prenant pour point de départ l'acénaphtalide; en traitant ce corps par l'acide nitrique fumant, jusqu'à dégagement de vapeurs nitreuses, on obtient la dinitronaphtalide de Rother, laquelle se transforme en dinitronaphtylamine lorsqu'on la chauffe à 160° avec de l'ammoniaque alcoolique. On dissout cette dinitronaphtylamine, fusible à 235°, dans de l'acide sulfurique concentré; on forme avec de l'eau une bouillie fluide que l'on sature ensuite, après refroidissement, de gaz nitreux. Le dérivé diazoïque, ainsi produit, est enfin décomposé par l'alcool : le soluté alcoolique, étendu d'eau, abandonne un mélange de dinitronaphtol et de dinitronaphtaline; cette dernière est enlevée par l'alcool, qui la laisse, par évaporation, sous forme de belles aiguilles jaunes, fusibles à 140°, susceptibles de se sublimer en fines aiguilles.

3°

NAPHTALINES TRINITRÉES.

Formules { Équiv. . . . . . . $C^{20}H^5(AzO^4)^3$
Atom. . . . . . . $C^{10}H^5(AzO^2)^3$.

On connaît trois naphtalines trinitrées isomériques, α, β, γ.

1° *Naphtaline trinitrée* α. — Obtenue par Aguiar en partant de la dinitronaphtaline-α, que l'on chauffe pendant 8 heures avec 12 à 15 fois son poids d'acide nitrique à 45° B. On précipite par l'eau, on sèche le précipité et on le fait cristalliser dans l'acide acétique bouillant, puis dans le chloroforme.

Cristaux monocliniques, fusibles à 122°, très solubles dans la plupart des véhicules : alcool, éther, benzine, etc.

A 180°, l'acide sulfurique la dissout avec une coloration jaune; vers 200°, le soluté devient rouge, et, vers 250°, l'eau ne précipite plus rien; après quelque temps d'ébullition, il se précipite un corps brun et la solution conserve sa coloration rouge.

2° *Naphtaline trinitrée* β. — Elle a été obtenue par Laurent, puis par Aguiar, en attaquant avec l'acide nitrique la β-naphtaline dinitrée; elle se forme aussi lorsque l'on traite par le nitrite d'éthyle la naphtylamine trinitrée α.

Pour la préparer, on fait bouillir doucement, pendant quelques minutes, un mélange de β-dinitronaphtaline avec 5 p. d'acide nitrique fumant, additionné de 5 p. d'acide sulfurique; en refroidissant le mélange, il se forme un précipité qu'on lave à l'éther et que l'on fait cristalliser à chaud, d'abord dans l'acide azotique ordinaire, puis dans l'acide acétique.

Cristaux monocliniques fusibles à 213° (Beilstein et Kurbatow), à 218° (Aguiar). A la température de 23°, 100 p. d'alcool marquant 88° en dissolvent seulement 0,046; ils sont également peu solubles dans l'éther et dans le chloroforme.

3° *Naphtaline trinitrée* γ. — Préparée par Beilstein et Kurbatow en chauffant pendant quelques instants 1 p. de α-naphtaline dinitrée avec 10 p. d'acide nitrosulfurique; on précipite le soluté par l'eau et on fait cristalliser le précipité dans l'acide azotique.

Cristaux brillants, fusibles à 154° (Aguiar), à 147° seulement (B. et K.).

A 18°, 1 p. exige, pour se dissoudre :

96,06	de benzine,
156,6	de chloroforme,
260,3	d'éther,
994,1	d'alcool à 90°,
4007	de sulfure de carbone.

4°

NAPHTALINES TÉTRANITRÉES.

Formules { Équiv. . . . . $C^{20}H^{4}(AzO^{4})^{4}$
Atom. . . . . $C^{10}H^{4}(AzO^{2})^{4}$

Deux isomères répondant à cette formule sont actuellement connus.

1° *Naphtaline tétranitrée* α.

Elle a été préparée pour la première fois par Aguiar en prolongeant pendant deux jours l'action de l'acide nitrique sur la dinitronaphtaline α.

Pour l'obtenir plus facilement, d'après Beilstein et Kuhlberg, on chauffe pendant quelques heures ce dérivé dinitré avec 20 p. d'acide nitrosulfurique, on précipite par l'eau et on fait cristalliser le précipité dans le chloroforme.

Cristaux prismatiques très durs, fusibles à 259°, pouvant rester en surfusion jusqu'à 225° (Aguiar).

La naphtaline tétrachlorée α est très peu soluble dans l'alcool bouillant, liquide qui l'abandonne par le refroidissement sous forme d'une poudre cristalline. Elle détone par la chaleur, sans laisser de résidu notable. La potasse et l'ammoniaque l'altèrent, car la dissolution prend une coloration rouge.

2° *Naphtaline tétrachlorée* β.

La β-naphtaline dinitrée, traitée par l'acide nitrique fumant, donne divers produits nitrés, parmi lesquels se trouve le dérivé tétranitré β. Ce dernier s'obtient plus facilement au moyen de la β-naphtaline trinitrée, que l'on chauffe à 100° avec l'acide fumant (Aguiar, Lautemann).

Elle cristallise dans l'alcool en longues aiguilles fusibles vers 200°; elle détone violemment à une température plus élevée.

Indépendamment des corps qui précèdent, on a décrit un certain nombre de dérivés nitrés contenant du chlore ou du brome dans leurs molécules.

DÉRIVÉS CHLORO-NITRÉS.

1°

NITRONAPHTALINE CHLORÉE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{20}H^6Cl(AzO^4)$
Atom. . . . . $C^{10}H^6Cl(AzO^2)$

Obtenue par Atterberg en traitant par l'acide nitrique l'α-naphtaline monochlorée.

Elle cristallise dans l'alcool en fines aiguilles jaunes, fusibles à 85°, ayant pour densité 1,4 et donnant avec le perchlorure de phosphore de la naphtaline dichlorée;

2°

DINITRONAPHTALINE CHLORÉE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{20}H^5Cl(AzO^4)^2$
Atom. . . . . $C^{10}H^5Cl(AzO^2)^2$

Existe sous deux modifications connues, α et β.

Le *dérivé* α ($\alpha_1\alpha_2$-α_1).

Il s'obtient en traitant à froid, par l'acide nitrique, l'α-naphtaline chlorée (Atterberg, Faust et Saame).

Elle cristallise en longues aiguilles jaunes, fusibles à 106°, difficilement solubles dans l'alcool bouillant. Traitée par le perchlorure de phosphore, elle fournit la δ-naphtaline trichlorée.

Le *dérivé* β ($\alpha_1\alpha_2$-α_2) s'obtient comme le précédent, en chauffant l'α-naphtaline chlorée avec de l'acide azotique fumant (Atterberg).

Il cristallise dans l'acide acétique en aiguilles jaunes, fusibles à 180°, difficilement solubles dans l'alcool bouillant (Atterberg).

3°

NITRONAPHTALINE DICHLORÉE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{20}H^5Cl^2(AzO^4)$
Atom. . . . . $C^{10}H^5Cl^2(AzO^2)$.

On connaît plusieurs isomères répondant à cette formule.

1° L'*isomère* β ($\alpha_1\alpha_2$-α_1).

Se prépare au moyen de la naphtaline β-dichlorée et de l'acide azotique à 1,45.

La réaction est très vive. Lorsqu'elle est terminée, on étend d'eau et on fait cristalliser le précipité dans l'alcool, un grand nombre de fois. On finit par isoler un corps qui fond à 92° et que le perchlorure de phosphore transforme en δ-naphtaline trichlorée. Au contact d'un mélange d'étain et d'acide chlorhydrique, elle fournit un sel double, qui cristallise en aiguilles incolores que l'eau décompose immédiatement :

$$C^{20}H^5Cl^2AzH^2HCl + Sn^2Cl^4,$$

En éliminant à la fois le chlorure d'étain et l'acide chlorhydrique, on met en liberté une base qui cristallise dans l'alcool en aiguilles fusibles à 104°, ayant pour formule $C^{20}H^5Cl^2AzH^2$; distillée sur de la chaux, elle donne un liquide huileux ayant l'odeur de la naphtylamine α (Widmann) ;

2° L'*isomère* γ ($\alpha_1\alpha_2$-α_2).

Obtenu par Atterberg en prenant pour point de départ la γ-naphtaline dichlorée que l'on attaque par l'acide nitrique à 1,42. Elle cristallise dans l'acide acétique en prismes courts, d'un jaune de soufre, fusibles à 142°. Elle est difficilement soluble dans l'alcool ; elle donne avec le perchlorure de phosphore la naphtaline trinitrée-δ ;

3° L'*isomère* η.

Se prépare en ajoutant à une solution acétique de η-naphtaline dichlorée de l'acide nitrique fumant. Aiguilles jaune d'or, fusibles à 119°, assez solubles dans l'acide acétique et dans l'alcool bouillant (Clève).

4°

DINITRONAPHTALINES DICHLORÉES.

Formules { Équiv. . . . . $C^{20}H^4Cl^2(AzO^4)^2$
{ Atom. . . . . $C^{10}H^4Cl^2(AzO^2)^2$.

Deux corps répondent à cette formule :

1° La *dinitro-dichloronaphtaline* β.

S'obtient lorsque l'on attaque par l'acide nitrique, d'une densité de 1,48, une solution acétique de β-naphtaline dichlorée.

Par des cristallisations répétées dans l'alcool bouillant, on obtient un produit fusible à 158°, cristallisé en longues aiguilles jaunes, assez solubles dans l'acide acétique (Widmann) ;

2° La *dinitro-dichloronaphtaline* γ.

Se prépare en traitant la γ-naphtaline dichlorée par le mélange azoto-sulfurique.

Aiguilles prismatiques jaunes, fusibles à 246°, très difficilement solubles dans l'acide acétique (Atterberg).

5°

TRINITRONAPHTALINE DICHLORÉE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{20}H^3Cl^2(AzO^4)^3$
{ Atom. . . . . $C^{10}H^3Cl^2(AzO^2)^3$.

Obtenue en traitant l'α-naphtaline dichlorée par le mélange nitro-sulfurique.

Elle cristallise dans l'acide acétique en prismes jaunes, fusibles à 178°, peu solubles dans l'alcool, assez solubles dans le chloroforme et dans l'acide acétique bouillant (Widmann).

6°

NITRONAPHTALINE TÉTRACHLORÉE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{20}H^{5}Cl^{4}(AzO^{4})$
Atom. . . . . $C^{10}H^{5}Cl^{4}(AzO^{2})$.

Préparée par Atterberg et Widmann en attaquant par l'acide azotique concentré la δ-naphtaline tétrachlorée.

Dans un mélange de toluène et d'alcool, elle cristallise en prismes rhombiques, fusibles à 154°-155°.

DÉRIVÉS BROMONITRÉS.

1°

NITRONAPHTALINE BROMÉE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{20}H^{6}Br(AzO^{4})$
Atom. . . . . $C^{10}H^{6}Br(AzO^{2})$.

L'acide azotique, d'une densité de 1,42, transforme l'α-bromonaphtaline en une huile lourde qui finit par se solidifier spontanément. Après plusieurs cristallisations dans l'alcool, on obtient des aiguilles jaunes, qui fondent à 85° et que le perbromure de phosphore transforme en naphtaline bibromée β, fusible à 81°,5-82° (Jolin).

En nitrant la naphtylamine par l'élimination du groupe AzH^{2}, Liebermann a obtenu des aiguilles d'un jaune clair, qui paraissent isomériques avec les précédentes, car elles fondent à 131-132°; elles sont sublimables, facilement solubles dans l'alcool et dans l'éther.

D'autre part, Guareschi, par l'action du brome sur la naphtaline nitrée, a signalé deux naphtalines nitrobromées, fusibles à 100° et à 120°.

2°

DINITRONAPHTALINE BROMÉE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{20}H^{5}Br(AzO^{4})^{2}$
Atom. . . . . $C^{10}H^{5}Br(AzO^{2})^{4}$.

Se forme en dissolvant à froid dans l'acide nitrique fumant l'α-naphtaline bromée (Labhardt).

Aiguilles fusibles à 169°,5 (α).

Un isomère paraît se produire par l'action de l'acide azotique sur la β-naphtaline bromée (β). (Guareschi.)

3°

TRINITRONAPHTALINE BROMÉE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{20}H^{4}Br(AzO^{4})^{3}$
Atom. . . . . $C^{10}H^{4}Br(AzO^{2})^{3}$

Préparée par Labhardt au moyen du mélange nitrosulfurique et de l'α-naphtaline bromée.

Point de fusion : 184°,5.

4°

NITRONAPHTALINE DIBROMÉE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{20}H^{5}Br^{2}(AzO^{4})$
Atom. . . . . $C^{10}H^{5}Br^{2}(AzO^{2})$

La naphtaline β-dibromée, fusible à 81°, donne à froid, avec l'acide nitrique d'une densité de 1,4, un dérivé mononitré qui cristallise en aiguilles jaunes et qui fond à 116°,5.

Par l'action du perbromure de phosphore sur ce corps, on obtient la naphtaline β tribromée, fusible à 85° (Jolin).

DÉRIVÉS SULFURIQUES.

Les dérivés sulfuriques de la naphtaline sont entièrement comparables à ceux de la benzine et se préparent par des procédés analogues : on connaît un naphtalosulfuride, corps neutre analogue au benzinosulfuride; deux acides monobasiques, les acides naphtalosulfuriques; un acide bibasique, l'acide naphtalodisulfurique.

Indépendamment de ces composés, les naphtalines chlorées, bromées, nitrées, se comportent d'une manière semblable, vis-à-vis de l'acide sulfurique, d'où résultent de nombreux composés qui seront brièvement indiqués.

1°

NAPHTALOSULFURIDE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{40}H^{14}S^{2}O^{4} = C^{20}H^{6}[S^{2}O^{4}(C^{20}H^{8})]$
Atom. . . . . $C^{20}H^{14}SO^{2} = (C^{10}H^{7})^{2}SO^{2}$

Syn. : *Sulfonaphtaline.* — *Sulfonaphtide.* — *Dinaphtyle-sulfonique.*

Ce corps a été signalé en 1837 par Berzélius, puis décrit par Laurent.

D'après Berzélius, l'acide sulfurique engendre avec la naphtaline deux corps insolubles, isomériques, le *sulfonaphtide* et la *sulfonaphtaline :* le premier, qui fond au-dessus de 100°, est peu soluble dans l'alcool froid ; le second, fusible au-

dessous de 100°, est assez soluble dans l'alcool froid[1]. Ayant répété l'expérience de Berzélius, Clève a obtenu ces deux corps, et, par des cristallisations répétées dans l'alcool absolu, il a pu les isoler à l'état de pureté[2].

Le *sulfonaphtalide* cristallise en aiguilles parfaitement incolores, pouvant atteindre plusieurs centimètres de longueur. Il fond à 175°,5 et se solidifie en une masse vitreuse, transparente. Il est insoluble dans l'eau, difficilement soluble dans l'alcool et dans l'éther bouillant, très soluble dans la benzine.

Il est d'ailleurs très stable, car il n'est pas attaqué par les dissolutions alcalines.

Distillé à 180°, avec le perchlorure de phosphore, il donne, dans le récipient, du trichlorure de phosphore et un corps solide que l'on purifie par l'eau et qui reste en partie dans la cornue. Ce résidu abandonne à l'éther une naphtaline monochlorée, fusible à 53°, répondant par conséquent au dérivé β, tandis qu'il reste à l'état insoluble du chlorure β-naphtylsulfureux :

$$\left.\begin{matrix} C^{20}H^7 \\ C^{20}H^7 \end{matrix}\right\} S^2O^4 + PhCl^5 = PhCl^5 + C^{20}H^7Cl + C^{20}H^7ClS^2O^4.$$

Le sulfonaphtalide de Berzélius est évidemment le dérivé β de Stenhouse et Groves.

D'après ces derniers chimistes, il existe en effet deux modifications isomériques répondant à la formule $C^{40}H^{14}S^2O^4$.

1° *Naphtalosulfuride* α. — Pour l'obtenir, on chauffe pendant plusieurs heures, à 180°, 8 p. de naphtaline avec 3 p. d'acide sulfurique concentré; la température étant ramenée au voisinage de 160°, on ajoute 4 p. d'eau bouillante. Par le refroidissement, il se forme deux couches : l'inférieure contient la modification β, presque pure.

On décante la couche supérieure; on la chauffe, tant qu'il se dégage de la naphtaline, puis on dissout le résidu dans le sulfure de carbone bouillant, véhicule qui laisse de côté la presque totalité du dérivé β qu'il contient encore. La solution sulfocarbonique dépose par refroidissement des cristaux prismatiques durs, contenant des aiguilles β; on sépare ces dernières, tandis que les premiers sont purifiés par cristallisations dans l'alcool ou dans le sulfure de carbone.

Le naphtalosulfuride α est un corps cristallisé, insoluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool bouillant, soluble dans le sulfure de carbone, qui l'abandonne en prismes obliques, transparents, fusibles à 123°. Il est peu soluble dans l'éther et dans le pétrole, facilement soluble à l'ébullition dans la benzine et dans l'acide acétique.

Il se dissout à chaud dans l'acide sulfurique concentré. L'acide nitrique le change en un dérivé assez fusible, susceptible de cristalliser dans l'alcool ; en solution acétique, l'acide chromique l'oxyde, et le soluté, précipité par l'eau, fournit un produit très soluble dans l'alcool.

Il ne prend pas naissance dans l'oxydation du sulfure de naphtyle-α (Stenhouse et Groves).

Il a été obtenu par Laurent en dirigeant des vapeurs d'anhydride sulfurique sur

1. Transactions de l'Académie de Stockholm, 1837
2. Société chimique, t. XXV, p. 256.

de la naphtaline fondue et maintenue en excès ; mais il n'a pas été préparé à l'état de pureté, car l'auteur indique 70° pour le point de fusion[1].

2° *Naphtalosulfuride* β. — Il constitue la portion qui, dans la préparation précédente, n'est pas soluble dans le sulfure de carbone.

On le purifie par cristallisation dans l'alcool bouillant, véhicule qui laisse déposer des aiguilles soyeuses, incolores, fusibles à 177°.

Il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans le pétrole, la benzine à froid, assez soluble dans la benzine et l'acide acétique bouillants.

L'acide sulfurique concentré l'attaque en formant un dérivé sulfoconjugué. L'acide nitrique paraît susceptible de former avec lui plusieurs dérivés nitrés, et l'acide nitrique se comporte comme avec son isomère.

Chauffé vers 180° avec du perbromure de phosphore, il se transforme en β-naphtaline nitrée et en chlorure de sulfonaphtaline $C^{20}H^7S^2O^4Cl$ (Clève).

2°

ACIDES NAPHTALOSULFURIQUES.

Formules { Équiv. . . . . $C^{20}H^8(S^2O^6)$
{ Atom. . . . . $C^{10}H^7SO^3H = C^{10}H^7\text{-}SO^2\text{-}OH$

Syn. : *Acides naphtylsulfureux, sulfonaphtaliniques.*

Il en existe deux qui ont été découverts par Faraday (1837), en soumettant à l'action d'une chaleur modérée, pendant une demi-heure, un mélange de parties égales de naphtaline et d'acide sulfurique concentré. L'un d'eux forme un sel barytique soluble, l'autre un sel à peine soluble dans l'eau.

Berzélius, Wœhler, Regnault, Laurent ont décrit les sels de l'acide que l'on obtient en chauffant, au voisinage de 90°, la naphtaline avec l'acide sulfurique. Merz a ensuite distingué les deux isomères, α et β, et, en collaboration avec Weith, il a déterminé les conditions dans lesquelles il faut se placer pour obtenir l'un ou l'autre de ces isomères.

1° *Acide naphtalosulfurique* α, $C^{20}H^8(S^2O^6),H^2O^2$.

Pour le préparer, Merz conseille la marche suivante : On chauffe au bain-marie, pendant 10 heures, à la température de 80° au plus, 3 p. d'acide sulfurique concentré avec 4 p. de naphtaline ; on verse la solution dans 10 à 12 p. d'eau bouillante, afin de séparer la naphtaline non attaquée. Le liquide filtré est saturé par du carbonate de plomb, et l'on filtre bouillant. Par le refroidissement, il se dépose des croûtes cristallines du dérivé β ; on les purifie par l'alcool bouillant, qui retient le sel α. Les eaux mères du β déposent par concentration le sel α en mamelons volumineux, durs, plus ou moins colorés.

Pour purifier le sel β et le priver de toute trace de son isomère, on le dissout à l'ébullition dans 10 p. d'alcool, ce qui fournit une solution jaunâtre qui dépose des flocons bruns au bout de quelques jours ; la solution est à peine colorée ; elle donne à l'évaporation un produit presque blanc, dont on achève la purification par des cristallisations répétées.

1. Laurent, *Revue scientifique*, t. XIII, p. 587.

L'acide naphtalosulfurique α est sous forme de cristaux déliquescents, fusibles à 85-90° (Regnault). Il est soluble dans l'alcool, difficilement soluble dans l'éther.

Vers 200°, l'acide nitrique étendu le dédouble en acide sulfurique et en naphtaline, caractère qui le différencie nettement de son isomère.

Il est monobasique ; ses sels sont en général plus solubles dans l'eau que les sels β.

En chauffant légèrement son sel potassique avec le perchlorure de phosphore, on obtient un chlorure, $C^{20}H^7S^2O^4Cl$, sous forme de petites paillettes brillantes, fusibles à 66°, facilement solubles dans l'éther. Ce corps, susceptible de s'unir directement au chlore, donne un tétrachlorure que la potasse alcoolique transforme en acide naphtalosulfurique dichloré (Widmann).

2° *Acide naphtalosulfurique* β. — L'acide α, chauffé avec de l'acide sulfurique, le transforme en son isomère β, ce qui explique pourquoi l'on n'obtient guère que ce dernier, lorsqu'on attaque la naphtaline par l'acide sulfurique à une température élevée.

Pour préparer le dérivé β, on chauffe pendant 8 heures, vers 160°, 5 p. de naphtaline avec 4 p. d'acide sulfurique ; on le purifie en passant par le sel de calcium (Merz et Weith).

Il est sous la forme de cristaux lamelleux, non déliquescents.

L'acide azotique étendu ne l'attaque pas, même à 200° ; à la distillation, il reproduit ses générateurs.

Il est monobasique ; ses sels sont en général moins solubles et plus stables que les précédents.

Son chlorure, $C^{20}H^7ClS^2O^4$, que l'on obtient par le perchlorure de phosphore, cristallise en petits feuillets fusibles à 76°. En solution chloroformique ou sulfocarbonique, ce chlorure se combine au chlore pour former un tétrachlorure fusible à 131°, que l'hydrogène naissant change en mercaptan-naphtylique β.

3°

ACIDES NAPHTALODISULFURIQUES.

Formule { Équiv. . . . . $C^{20}H^8(S^2O^6)^2$
Formule { Atom. . . . . $C^{10}H^6(SO^3H)^2$.

Syn. : *Acides disulfonaphtaliniques, naphtène disulfureux, disulfonaphtaliques, thionaphtiques.*

Ils se forment, en même temps que les acides précédents, par l'action de l'acide sulfurique sur la naphtaline (Berzélius, Laurent).

Lorsqu'on chauffe à 160°, pendant 4 heures, 1 p. de naphtaline avec 5 p. d'acide sulfurique concentré, on obtient deux sulfacides isomères, α et β, à peu près en proportions égales, et qui se laissent séparer par l'inégale solubilité de leurs sels de calcium.

En chauffant le mélange plus longtemps et à une température plus élevée, par exemple vers 180°, pendant 24 heures, on obtient surtout le dérivé β, par suite de la transformation de la modification α sous l'influence de la chaleur. On transforme

le tout en sels potassiques que l'on attaque ensuite par le perchlorure de phosphore; on obtient ainsi deux chlorures que l'on peut séparer par cristallisations fractionnées dans la benzine, le dérivé β étant le plus soluble dans ce dissolvant. Chauffés avec de l'eau, vers 150°, ces chlorures reproduisent les sulfacides (Merz, Obert).

L'*acide naphtalodisulfurique* -α cristallise en longues aiguilles déliquescentes, peu solubles à froid dans l'acide sulfurique concentré. Chauffé vers 200° avec de l'eau, il reproduit ses générateurs :

$$C^{20}H^{8}(S^{2}O^{6})^{2} + 2H^{2}O^{2} = 2S^{2}H^{2}O^{8} + C^{20}H^{8}.$$

La potasse en fusion le change en oxyphénol, avec dégagement d'hydrogène, production de sulfate et de sulfite de potassium (Dusart). Le bromure de phosphore en excès fournit la dibromonaphtaline-δ.

Il est bibasique. Ses sels cristallisent facilement. Ils sont plus solubles dans l'eau et dans l'alcool que ceux de son isomère; ils ne perdent leur eau de cristallisation qu'au-dessus de 200°, mais ne subissent pas d'autres altérations jusqu'à 300°.

Lorsqu'on chauffe le sel de calcium, à 140°, avec le perbromure de phosphore, on obtient le chlorure α, $C^{20}H^{6}(S^{2}O^{6}Cl)^{2}$, qui cristallise en beaux cristaux fusibles à 157-158°, facilement solubles dans la benzine et dans l'acide acétique cristallisable. L'eau ne décompose ce chlorure que lentement à l'ébullition; mais, vers 250°, il y a régénération rapide du sulfacide et d'acide chlorhydrique.

L'*acide naphtalodisulfurique*-β cristallise en feuillets très déliquescents. Avec la potasse en fusion, il donne l'oxynaphtol-β.

Son chlorure cristallise en petites aiguilles non volatiles, fusibles à 220°, peu solubles dans la benzine et dans l'acide acétique cristallisable, à peine solubles dans l'éther.

4°

ACIDE NAPHTALOTÉTRASULFURIQUE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{20}H^{8}(S^{2}O^{6})^{4}$
Atom. . . . . $C^{10}H^{4}(SO^{3}H)^{4}$.

Suivant Senhofer, lorsqu'on chauffe la naphtaline avec l'acide sulfurique et l'anhydride phosphorique, on obtient un tétradérivé, l'acide naphtalotétrasulfurique, dont le sel de baryum, $C^{20}H^{4}Ba^{4}S^{8}O^{24}$, est cristallisable.

5°

DÉRIVÉS CHLORÉS, BROMÉS ET NITRÉS DES ACIDES NAPHTOSULFURIQUES.

1° *Acide naphtosulfurique monochloré*, $C^{20}H^{7}Cl(S^{2}O^{6})$; en atomes,

$$C^{10}H^{6}Cl,SO^{3}H.$$

Obtenu par Zinin en chauffant à 140°, pendant une demi-heure, la naphtaline chlorée avec l'acide sulfurique.

Masse blanche, butyreuse, soluble dans l'eau et dans l'alcool, donnant un sel de baryum cristallisé en fines aiguilles.

Il est probablement identique avec l'acide sulfochloré, obtenu par Clève, en changeant contre du chlore la molécule nitreuse de l'acide α-naphtylsulfureux nitré. A cet effet, on réduit ce dernier en acide amidé, puis en dérivé diazoïque que l'on attaque par l'acide chlorhydrique[1]. Traité par le perchlorure de phosphore en excès, le sel potassique fournit la γ-naphtaline dichlorée fusible à 107°, c'est-à dire le corps qui a été obtenu par Atterberg, soit par l'action du chlore sur la naphtaline nitrée, soit par l'action du perchlorure de phosphore sur la naphtaline-σ dinitrée.

2° *Acide sulfonaphtalique dichloré*, $C^{20}H^6Cl^2(S^2O^6)$; en atomes,

$$C^{10}H^5Cl^2,SO^3H.$$

Deux isomères répondent à cette formule.

La *variété α* s'obtient, d'après Widmann, en chauffant le tétrachlorure de l'acide α-naphtalosulfurique avec la potasse alcoolique :

$$C^{20}H^7S^2O^4ClCl^4 + H^2O^2 = C^{20}H^6Cl^2(S^2O^6) + 3HCl.$$

Aiguilles brillantes, assez solubles dans l'eau, se transformant en γ trichloronaphtaline sous l'influence du perchlorure de phosphore en excès, et dont le chlorure, $C^{20}H^5Cl^2S^2O^4Cl$, cristallise dans l'acide acétique en aiguilles fusibles à 145°.

La *variété β* a été obtenue, comme la précédente, au moyen du tétrachlorure β (Widmann).

Masse gélatineuse qui donne par le perchlorure en excès de la naphtaline trichlorée, et dont le chlorure cristallise dans l'acide acétique en aiguilles fusibles à 135°.

3° *Acide naphtalosulfurique trichloré*, $C^{20}H^5Cl^3(S^2O^6)$; en atomes,

$$C^{10}H^4Cl^3,SO^3H.$$

Découvert par Laurent en traitant à chaud la naphtaline trichlorée par l'acide sulfurique fumant. On étend d'eau, on neutralise par la potasse, on porte à l'ébullition et on filtre; on transforme ensuite le sel potassique en sel plombique que l'on décompose par l'acide sulfhydrique.

Il se sépare de sa dissolution dans l'alcool bouillant à l'état cristallisé ; son sel de baryum, qui est gélatineux, bleu-lilas, devient bleu par la dessiccation. Le sel de potassium, à peine soluble dans l'eau froide, facilement soluble dans l'eau bouillante, est dificilement cristallisable.

4° *Acide naphtalosulfurique tétrachloré*, $C^{20}H^4Cl^4(S^2O^6)$; en atomes,

$$C^{10}H^3Cl^4SO^3H.$$

Préparé par Laurent avec la naphtaline tétrachlorée (β) et l'acide sulfurique fumant.

Flocons blancs, cristallins, dont le sel potassique est peu soluble dans l'eau, même à chaud, très soluble dans l'alcool bouillant.

5° *Acide naphtalosulfurique monobromé*, $C^{20}H^7Br(S^2O^6)$, en atomes,

$$C^{10}H^6Br,SO^3H.$$

1. Société chimique, t. XXVI, p. 540.

Découvert par Laurent, étudié par Darmstadter et Wickelhaus, Otto et Mories, Jolin.

Il existe sous deux ou trois formes isomériques.

La *modification* α (α — $\alpha_1\,\alpha_2$) a été obtenue par Laurent, au moyen de l'acide sulfurique fumant et de l'α-naphtaline bromée.

Belles aiguilles fusibles à 159°, solubles dans l'alcool et dans l'éther, que le bromure de phosphore en excès transforme en β-naphtaline dibromée, fusible à 80-81°; le même réactif donne avec le sel potassique un bromure cristallisé, $C^{20}H^6BrS^2O^4Br$, qui fond à 114°,5.

Toutefois, par l'action du perbromure en excès sur ce sel, Jolin a obtenu une autre naphtaline dibromée fusible à 159°,5 (ε), et pense qu'il se forme probablement deux acides isomériques par l'acide sulfurique sur la naphtaline bromée.

D'ailleurs, on obtient des acides bromés, isomériques avec le précédent, en soumettant à l'action du brome les acides α et β naphtalosulfuriques.

La *variété* α se solidifie lentement en cristaux qui fondent à 104°, facilement solubles dans l'eau et dans l'alcool, donnant avec le bromure de phosphore en excès la naphtaline dibromée-γ.

La *variété* β se présente sous la forme de cristaux microscopiques, fusibles à 62°, solubles dans l'éther.

6° *Acide naphtalosulfurique dibromé*, $C^{20}H^6Br^2\,(S^2O^6)$; en atomes,

$$C^{10}H^5Br^2,SO^3H.$$

Obtenu par Jolin en faisant agir le brome sur la naphtaline dibromée β.

Cristaux que le perbromure de phosphore transforme en γ-naphtaline tribromée, et dont le chlorure, $C^{20}H^5Br^2S^2O^4Cl$, cristallise en aiguilles fusibles à 108°-109°.

7° *Acide nitrophtalosulfurique*, $C^{20}H^7(AzO^4)S^2O^6$; en atomes,

$$C^{10}H^6(AzO^2)SO^3H.$$

On connaît plusieurs isomères répondant à cette formule :

1° *La modification* α (α_1-α_2) a été obtenue autrefois par Laurent en attaquant la nitronaphtaline α par l'acide sulfurique fumant, puis par Clève en nitrant l'acide naphtalosulfurique α.

La nitronaphtaline se dissout aisément dans l'acide sulfurique fumant, avec élévation de température ; on fait digérer le mélange au bain-marie pendant 24 heures ; on ajoute alors un volume d'eau, afin de précipiter la nitronaphtaline en excès. Il se dépose ensuite des cristaux nitrés que l'on égoutte, que l'on purifie par plusieurs cristallisations dans l'eau chaude et que l'on décolore au besoin par le noir animal.

Aiguilles plates, faiblement colorées en jaune, très solubles dans l'eau, moins solubles dans l'acide sulfurique étendu, ce qui facilite leur purification. Elles sont amères, solubles dans l'alcool, moins solubles dans l'éther. Elles retiennent 4 molécules d'eau ,dont deux peuvent être enlevées sous la cloche sulfurique, les deux autres ne se dégageant qu'au-dessus de 100°.

Les nitronaphtalosulfates s'obtiennent facilement au moyen de l'acide et des carbonates alcalins. Ils sont tous plus ou moins solubles dans l'eau et remarquables par la netteté avec laquelle ils cristallisent, en retenant une ou plusieurs molécules d'eau.

Le chlorure α s'obtient au moyen du perchlorure de phosphore et du sel potassique bien desséché. Il cristallise en aiguilles jaunes, brillantes, fusibles à 113°.

Le sel plombique de l'acide α-naphtalosulfurique, chauffé au bain-marie avec de l'acide nitrique, fournit un dérivé nitré qui est identique en tout point à celui qui vient d'être décrit (Clève)[1].

La *modification* β a été obtenue en nitrant l'acide β-naphtalosulfurique. Dans cette réaction, effectuée sur les sels plombiques, il se forme deux acides nitrés isomères, dont les sels barytiques ont une solubilité différente, ce qui permet d'effectuer leur séparation. Clève appelle β l'acide du sel le moins soluble et δ celui du sel le plus soluble.

L'acide β, mis en liberté par l'action de l'acide sulfurique sur le sel barytique, cristallise en aiguilles radiées, jaunes, très solubles dans l'eau, d'une saveur amère. Il est très stable, car on peut le chauffer dans des tubes scellés avec de l'acide chlorhydrique sans qu'il éprouve d'altération.

Il est monobasique; ses sels, qui cristallisent fort bien, sont tous jaunâtres, plus ou moins solubles dans l'eau.

Le sel potassique est facilement attaqué par le perchlorure de phosphore, avec formation d'un chlorure nitré β, $C^{20}H^{6}(AzO^{4})S^{2}O^{4}Cl$, qui cristallise dans la benzine en prismes brillants, fusibles à 125°,5.

Le chlorure de l'acide δ est moins soluble. Lorsqu'on le chauffe avec un excès de perchlorure, puis que l'on verse dans l'eau le produit de la réaction, il se précipite une masse butyreuse qui cristallise dans l'alcool en aiguilles fusibles à 48° et que Clève considère comme une 6e modification de la dichloronaphtaline[1].

6°

HYDRURE NAPHTYLSULFUREUX.

Formules { Équiv. . . . . . . $C^{20}H^{8}S^{2}O^{4}$
Atom. . . . . $C^{10}H^{8}SO^{2}$.

Syn. : *Acide naphtyl-monosulfurique.*

Ce dérivé de la naphtaline, appelé encore *acide naphtaline-sulfureux*, a été préparé par Otto et Mories en soumettant à l'action de l'amalgame de sodium une solution éthérée de chlorure de sulfonaphtaline.

Huile épaisse, peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther, que le zinc et l'acide sulfurique transforment en sulfonaphtol; elle s'oxyde lentement à l'air et se change en acide naphtalosulfurique.

Gessner a décrit deux modifications isomériques, qu'il a obtenues en prenant pour point de départ les sulfochlorures de naphtaline, α et β, attaqués en solution alcoolique chaude par l'amalgame de sodium :

$$C^{20}H^{7}S^{2}O^{4}Cl + H^{2} = HCl + C^{20}H^{8}S^{2}O^{4}.$$

L'*acide* α se présente en écailles brillantes, fondant à une température élevée,

1. Société chimique, t. XXIV, p. 503.
2. Même recueil, t. XXVI, p. 444.

solubles dans l'eau, moins solubles dans l'eau acidulée, assez solubles dans l'alcool et fort peu dans l'éther. A 180°, l'acide chlorhydrique le dédouble en naphtaline et en acide sulfureux.

L'*acide* β se présente sous la forme de cristaux microscopiques, fusibles à 105°, assez solubles dans l'eau, l'alcool et l'ether, décomposable par l'acide chlorhydrique en ses générateurs, dès la température de 155°.

Gessner a décrit les deux dérivés suivants :

Un *dérivé chloré*, $C^{20}H^{7}ClS^{2}O^{4}$, obtenu en traitant par le sodium une solution éthérée de sulfobromure de naphtaline chlorée (dérivant de l'action du perchlorure de phosphore sur l'acide naphtalosulfurique de l'α-naphtaline bromée). Ce corps cristallise dans l'alcool en fines aiguilles ; son sel de baryum cristallise en écailles brillantes, à peine solubles dans l'alcool.

Un *dérivé bromé*, $C^{20}H^{7}BrS^{2}O^{4}$, qui se forme lorsque l'on ajoute du brome à une solution aqueuse de l'acide β. Corps pulvérulent dont le sel de baryum est difficilement soluble dans l'eau, presque insoluble dans l'alcool.

HOMOLOGUES DE LA NAPHTALINE.

I

MÉTHYLNAPHTALINE.

Formules { Équiv. . . . . . $C^{22}H^{10} = C^{20}H^{6}(C^{2}H^{4})$
{ Atomes. . . . . . $C^{11}H^{10} = C^{10}H^{7}\text{-}CH^{3}$.

Fittig et Remsen ont reconnu que la méthode qui sert à faire la synthèse des homologues de la benzine s'applique également à la naphtaline.

Il existe deux méthylnaphtalines isomériques.

1° *Méthylnaphtaline* α.

On fait réagir le sodium sur un mélange de bromonaphtaline et d'éther méthylbromhydrique dissous dans l'éther. La séparation du dérivé méthylique et de la naphtaline régénérée est difficile. Après un grand nombre de distillations fractionnées, on finit par isoler un liquide bouillant à 231-232°. Il est légèrement aromatique, insoluble dans l'alcool et dans l'éther ; il ne se solidifie pas à 18° ; sa densité à 11°,5 est égale à 1,0287. La méthylnaphtaline donne avec l'acide sulfurique fumant un acide sulfoconjugué dont le sel de baryum cristallise mal. Ses dérivés bromés, chlorés et nitrés sont des matières gommeuses, visqueuses, qui n'ont pu été isolées à l'état de pureté.

Traitée par l'acide chromique et l'acide sulfurique, elle ne donne guère que de l'eau et de l'acide carbonique, ce qui semble établir une différence caractéristique entre les dérivés naphtaliques et les dérivés benziniques.

L'acide nitrique fournit un mélange de plusieurs dérivés nitrés, ainsi que de l'isonaphtol, $C^{22}H^{8}O^{4}$; l'acide picrique, un dérivé qui cristallise dans l'alcool sous forme de fines aiguilles, d'un jaune orangé, fusibles à 116°-117°.

Une naphtaline méthylée, analogue à la précédente, se forme dans la distillation de la colophane avec la poudre de zinc (Ciamician).

2° *Méthylnaphtaline* β.

Elle existe dans le goudron de houille (Reingruber).

C'est un liquide qui se solidifie dans un mélange réfrigérant, au voisinage de — 18°. Il bout à 242-243°; sa densité à 23° est égale à 1,0042. Il est soluble dans l'alcool et dans l'éther, difficilement volatilisable, même dans un courant de vapeur d'eau. Une solution alcoolique d'acide picrique paraît sans action; enfin les oxydants énergiques se comportent avec elle comme avec son isomère α.

Son dérivé sulfurique, $C^{22}H^{10}S^2O^6$, est sirupeux et donne un sel de baryte sous forme de croûtes confusément cristallisées.

II

CARBURES $C^{24}H^{12}$.

1°

Diméthylnaphtaline.

Formules { Équiv. . . . . . . $C^{24}H^{12} = C^{20}H^6[C^2H^2(C^2H^4)]$
Atom. . . . . . . $C^{12}H^{12} = C^{10}H^6(CH^3)^2$.

Se prépare par l'action du sodium sur l'α-naphtaline dibromée et l'éther méthyliodhydrique, ou encore, en chauffant du naphtol diméthylique avec de la poudre de zinc (Cannizaro et Camelutti).

Liquide bouillant à 262-264°, donnant avec l'acide picrique des aiguilles d'un jaune orangé, fusibles à 139°; avec le brome, un dérivé cristallin, $C^{24}H^9Br^3$, qui fond au voisinage de 228°.

2°

Éthylnaphtaline.

Formules { Équiv. . . . . . . $C^{24}H^{12} = C^{20}H^6(C^4H^6)$
Atom. . . . . . . $C^{12}H^{12} = C^{10}H^7\text{-}C^2H^5$.

Se prépare comme la méthylnaphtaline, en remplaçant l'éther méthyliodhydrique par l'éther éthylbromhydrique (Fittig et Remsen); on la purifie par distillation dans le vide (Camelutti).

C'est un liquide bouillant à 251°-252°, encore liquide à — 14°, ayant pour densité 1,0184 à la température de 10°.

D'après Camelutti, l'éthylnaphtaline est un liquide très réfringent; elle commence à distiller à 100° sous la pression de 2-3^{mm}, à 257-259°, sous la pression ordinaire, mais en éprouvant une décomposition partielle; sa densité est de 1,0204 à zéro, de 1,0123 à 11°,9. Son picrate cristallise à chaud dans l'alcool en aiguilles fines d'un jaune citron, fusibles à 98°; en présence d'un grand excès de brome, on obtient un dérivé tribromé, $C^{24}H^9Br^3$, qui cristallise sous forme de petites aiguilles incolores, fusibles à 127°. Ces deux derniers dérivés sont caractéristiques et permettent de distinguer l'éthylnaphtaline de ses isomères.

Avec l'acide sulfurique, elle donne un dérivé sulfurique,

$$C^{24}H^{12}S^2O^6,$$

dont le sel de baryum est amorphe et dont le sel de calcium cristallise en feuillets bleu clair, assez solubles dans l'eau.

Reingruber a retiré du goudron de houille, après une série de congélations à — 12° et plusieurs distillations fractionnées, un liquide qui passe vers 266° et qui paraît être de l'éthylnaphtaline ou un isomère.

Gaïacène.

Par la distillation de la résine de gaïac (Botsch), et par celle de la pyrogaïacine, on obtient un carbure d'hydrogène qui répond à la formule $C^{24}H^{12}$ [1].

Lorsque l'on chauffe vivement la résine de gaïac, mélangée avec de la pierre ponce, dans une cornue de fonte, on recueille dans le récipient un liquide pyrogéné; ce liquide, distillé dans un courant de vapeur d'eau, donne du gaïacène, tandis que le gaïacol reste au fond sous forme d'un produit huileux.

Le gaïacène est un corps solide, à fluorescence bleue, fusible à 97-98°, distillable avec la vapeur d'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il donne avec l'acide sulfurique une solution verte; avec l'acide chromique, un quinon, $C^{24}H^{10}O^4$; avec l'acide picrique, des cristaux aiguillés, fusibles à 125°, dificilement solubles dans l'alcool.

Signalons enfin, pour terminer, parmi les corps qui répondent à la formule $C^{2n}H^{2n-12}$:

L'hydrure d'acénaphtène.	$C^{24}H^{12}$
L'hexahydrure d'anthracène	$C^{28}H^{16}$.

A côté de la naphtaline et de ses homologues viennent se ranger de nombreux carbures d'hydrogène, tels que : l'acénaphtène, l'acénaphtylène, la benzylnaphtaline, le dinaphtyle, le dinaphtylméthane.

On peut aussi en rapprocher :

Le groupe du diphényle, comme le phényltolyle, le diphénylméthane, le ditolyle. le dibenzyle, le diphényléthane, le benzyltoluol, le ditolylméthane, le stilbène, le fluorène, etc.

Enfin, le groupe du phénanthrène et de l'anthracène, à côté desquels il faut placer le chrysène, le rétène, etc.

Tous ces carbures présentant une filiation plus ou moins directe avec la benzine et ses homologues, on peut les mettre sans inconvénient dans la série polyacétylénique.

On va les décrire en suivant l'ordre généralement adopté jusqu'ici, c'est-à-dire en prenant pour base le rapport du carbone à l'hydrogène, ce qui donne les séries suivantes :

$$C^{2n}H^{2n-14}, C^{2n}H^{2n-16}, \text{ etc.}$$

1. Wieser, Société chimique, t. XXXXI, p. 106.

CHAPITRE X

GROUPE DES CARBURES

$$C^{2n}H^{2n-14}.$$

Ces carbures, dont quelques-unes existent dans le goudron de houille, comme l'acénaphtène, peuvent être obtenus par différentes méthodes, notamment au moyen des carbures benzéniques et naphtaliques.

C'est ainsi que la benzine, dirigée dans un tube chauffé au rouge, se décompose partiellement, avec production de diphényle ; que l'acénaphtène résulte de la réaction directe de l'acétylène ou de l'éthylène sur la naphtaline, etc.

Une marche plus régulière consiste à traiter par le sodium les dérivés halogénés de ces carbures. Par exemple, le diphényle se forme lorsque l'on attaque la benzine monobromée par le sodium :

$$2C^{12}H^5Br + Na^2 = 2NaBr + C^{24}H^{10}.$$

Parfois, on utilise la poudre de zinc :

$$C^{14}H^7Cl + C^{12}H^6 - HCl = C^{26}H^{12}.$$

La méthode si féconde de Friedel et Crafts trouve ici son emploi, par exemple, pour préparer le diphényléthane :

$$C^4H^4Cl^2 + 2C^{12}H^6 - 2HCl = C^{28}H^{14}.$$

Enfin, les carbures $C^{2n}H^{2n-14}$ se forment encore par réduction, en prenant pour point de départ les acétones :

$$C^{26}H^{10}O^2 + 2H^2 = H^2O^2 + C^{26}H^{12};$$

ou par l'union des aldéhydes avec les carbures benzéniques, sous l'influence de l'acide sulfurique :

$$C^4H^4O^2 + 2C^{12}H^6 = H^2O^2 + C^{28}H^{14},$$

dernière méthode qui est applicable aux produits de substitution de ces aldéhydes et qui permet par conséquent de préparer, par des synthèses directes, des dérivés halogénés.

Tous ces carbures sont très stables, se volatilisent sans décomposition et se comportent, vis-à-vis des réactifs, à la manière des homologues de la benzine : ils donnent avec les halogènes des dérivés isomériques, suivant la température à laquelle on opère, lesquels sont susceptibles d'engendrer à leur tour des carbures plus pauvres en hydrogène, par perte d'hydracide; les oxydants y remplacent de

l'hydrogène par de l'oxygène, d'où résultent des composés oxygénés qui renferment autant de carbone dans leurs molécules et qui peuvent subir une oxydation ultérieure avec perte d'acide carbonique, etc.

I

CARBURES $C^{24}H^{10}$.

1°

DIPHÉNYLE.

Formules { Équiv. . . . . . . $C^{24}H^{10} = C^{12}H^4(C^{12}H^6)$
Atom. . . . . . . $C^{12}H^{10} = C^6H^5\text{-}C^6H^5$.

Laurent a donné le nom de *phényle* au groupe $C^{12}H^5O$, lequel constitue, avec les éléments de l'eau, l'acide phénique :

$$C^{12}H^5O + HO = C^{12}H^6O^2.$$

Ce nom a ensuite été appliqué au radical hypothétique $C^{12}H^5$, dont on admet l'existence dans un grand nombre de dérivés : la benzine ou hydrure de phényle, $C^{12}H^5H$, par fixation d'hydrogène ; le phénol ou hydrate de phényle, $C^{12}H^5.HO^2$; la phénylamine, $C^{12}H^5(AzH^2)$, etc., et, en général, dans tous les corps qui appartiennent à la série dite *phénylique*.

Actuellement, on désigne sous le nom de *phényle* ou mieux de *diphényle*, un carbure d'hydrogène isolé primitivement par List et Limpricht en chauffant avec de l'acide sulfurique le liquide obtenu dans la distillation sèche du benzoate de cuivre.

Le diphényle, à l'état impur, paraît avoir été trouvé pour la première fois par Pelletier et Walter dans les derniers produits de la distillation d'une huile pyrogénée, retirée des goudrons de pin ; mais ces savants crurent avoir entre les mains un isomère de la naphtaline, d'où le nom de *métanaphtaline* qu'ils lui imposèrent : « La métanaphtaline, qui fond à 67° et bout vers 325°, est une substance nou- « velle, différente de la naphtaline par ses propriétés ; elle est remarquable par « son éclat, la beauté de ses cristaux, son indifférence chimique, dernière propriété « qui la rapproche de la paraffine, dont elle diffère totalement par ses propriétés « physiques et sa composition[1]. »

Le diphényle a été étudié par plusieurs chimistes, notamment par Fittig, qui a fait connaître plusieurs de ses dérivés.

Il se forme :

Lorsque l'on dirige des vapeurs de benzine à travers un tube chauffé au rouge (Berthelot) :

$$2C^{12}H^6 - H^2 = C^{24}H^{10};$$

1. *Annales de chimie et de physique*, t. LXVII, p. 298, 1838

En attaquant la benzine monobromée par le sodium (Fittig) :

$$2C^{12}H^5Br + Na^2 = 2NaBr + \left\{ \begin{array}{l} C^{12}H^5 \\ C^{12}H^5 ; \end{array} \right.$$

D'une façon plus générale, lorsque la benzine prend naissance dans les réactions pyrogénées : dans la distillation du benzoate de chaux ou de calcium avec la chaux vive (Brœnner, Chancel) ; ou encore, en faisant passer du benzoate d'ammoniaque sur de la baryte incandescente (Laurent, Chancel) ; en chauffant l'anhydride phtalique avec la chaux caustique (Anschütz ; Schultz) ; dans la distillation d'un mélange de phénate de potassium et de benzoate de potassium (Pfankuch) ; par l'action du soufre sur le benzoate de baryum (Radziszewski et Sokolowski) ; dans dans la décomposition du toluène au rouge (Lorenz), etc.

D'après Abeljanz, il prend naissance dans l'action du potassium sur la benzine.

Christomanos l'a obtenu par l'action du potassium sur le phénol, et aussi dans l'électrolyse du phénol, le pôle positif étant formé par une lame de zinc.

Les diphénols α et β sont transformés en diphényle par la poudre de zinc (Barth et Schreder) ; le phénanthrène-quinon, en présence de la chaux sodée, le donne également ; mais si cette dernière ne renferme pas d'eau, il ne s'en produit pas (Graebe). D'après Lacoste et Michaelis, on observe sa formation lorsque l'on maintient à l'ébullition un mélange de benzine et de chlorure d'arsenic.

Enfin, la présence de ce carbure a été signalée par Buchner dans les goudrons de houille.

Pour le préparer, on fait réagir le sodium sur la bromobenzine, bien sèche, privée d'acide bromhydrique et dissoute dans son volume d'éther anhydre. Dès que l'on ajoute le métal, la température s'élève et le liquide entre bientôt en ébullition. La réaction terminée, on épuise le tout avec de l'éther et on distille les liqueurs éthérées ; il passe ensuite un liquide oléagineux, se concrétant par le refroidissement en une masse de diphényle que l'on purifie par expression et par cristallisation dans l'alcool.

Le rendement est toujours médiocre, même en remplaçant la bromobenzine par la dichlorobenzine, comme on l'a proposé [1].

D'après M. Berthelot, la formation pyrogénée du diphényle au moyen de la benzine est si nette et si abondante, qu'elle constitue une méthode de préparation plus rapide et plus économique que celle qui repose sur l'emploi du sodium et de la bromobenzine.

A cet effet, on dirige des vapeurs de benzine à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge vif, long de 35 à 40 centimètres, avec une vitesse correspondant à la vaporisation d'un gramme environ de matière par minute ; on rectifie les liquides condensés, de manière à recueillir séparément ce qui passe entre 250° et 300°. C'est une masse cristalline que l'on rectifie à 250° et que l'on fait cristalliser dans l'alcool.

Différentes modifications ont été apportées au procédé si simple de M. Berthelot : on a proposé d'additionner les vapeurs de benzine d'acide carbonique et de faire passer le mélange dans un tube de fer incandescent, contenant de la pierre ponce

1. Voir Engelhardt et Latschinow, Soc. chim., t. XVI, p. 323.

grossièrement pulvérisée (Lüddens) ; de remplacer le gaz carbonique par le chlorure d'étain ou l'antimoine (Aronheim, W. Smith). Mais l'influence favorable exercée par ces corps additionnels ne paraît nullement démontrée.

Schultz prescrit de faire tomber goutte à goutte la benzine dans un tube de fer chauffé au rouge, le diphényle se déposant dans un récipient, suivi d'un réfrigérant où se condense la benzine qui a résisté à l'action de la chaleur. Dans ces conditions, le rendement est de 50 à 60 pour 100.

Le diphényle cristallise dans l'alcool en grandes lames incolores, éclatantes, transparentes, fusibles à 70°,5 (Fittig), bouillant à 250° (Berthelot), 254° (Schultz). Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther, surtout à chaud.

Il donne avec le chlore et le brome des produits de substitution ; avec l'acide sulfurique, des acides sulfoconjugués ; avec l'acide chromique, en solution acétique, de l'acide benzoïque ; avec le méthylal, en solution acéto-sulfurique, un carbure d'hydrogène que Weiler a décrit sous le nom de diphényldiphénylméthane.

Chauffé en vase clos, à 280°, avec 80 p. d'acide iodhydrique, il se change en carbures liquides qui renferment surtout de l'hydrure d'hexylène :

$$C^{24}H^{10} + 9H^2 = 2C^{12}H^{14},$$

carbure qui résulte de l'hydrogénation complète de la benzine, générateur du diphényle.

Toutefois, une petite portion semble susceptible d'échapper à ce dédoublement et se sature d'hydrogène pour constituer un carbure forménique, le duodécylène,

$$C^{24}H^{10} + 8H^2 = C^{24}H^{26}.$$

Avec une quantité insuffisante d'hydracide, 20 p. seulement, toujours à 280°, il se régénère surtout de la benzine :

$$C^{24}H^{10} + H^2 = 2C^{12}H^6.$$

Il se dégage en outre du propylène, de l'hydrogène, et il reste dans les tubes une matière charbonneuse semblable à celle que l'on obtient avec la benzine :

$$C^{24}H^{10} = 9C^2 + C^6H^8 + H^2.$$

En examinant quantitativement les produits de cette décomposition profonde, on trouve que les 2/3 du phényle se changent en benzine, tandis que l'autre tiers se transforme en charbon, en hydrogène et en hydrure de propylène (Berthelot).

Cette action complexe de l'acide iodhydrique est d'ailleurs en parfait accord avec le mode de formation du diphényle : on voit en effet reparaître ici, suivant l'intensité de l'action hydrogénante, tantôt les deux molécules de benzine, $C^{12}H^6$, dont la réunion constitue le diphényle, $C^{12}H^4(C^{12}H^6)$; tantôt les deux molécules d'hydrure d'hexylène, $C^{12}H^{14}$, corps qui résulte de la saturation par l'hydrogène de la benzine elle-même.

DÉRIVÉS CHLORÉS.

1°

Diphényle monochloré.

Formules { Équiv. . . . $C^{24}H^9Cl = C^{12}H^5Cl\,(C^{12}H^6)$.
{ Atom. . . . $C^{12}H^9Cl = C^6H^4Cl - C^6H^5$.

On en connaît trois variétés répondant aux positions *ortho*, *méta* et *para*.

1° *Ortho-diphényle chloré*. — Se produit, avec la variété *para*, lorsque l'on dirige un courant de chlore dans un mélange de diphényle et de perchlorure d'antimoine (Kramers).

Corps fusible à 34°, restant volontiers en surfusion, bouillant à 267-268°, soluble dans la benzine, la ligroïne, l'éther. L'acide chromique l'oxyde et le transforme en acide orthochlorobenzoïque, fusible à 136°; avec l'acide sulfurique, il fournit des dérivés mono et disulfoniques.

2° *Méta-diphényle chloré*. — On admet qu'il se forme par l'action du phénate de calcium au rouge sur le métachloro-benzoate de potassium (Pfankuch) :

$$2C^{14}H^4ClKO^4 + 2C^{12}H^5CaO^2 = C^2K^2O^6 + C^2Ca^2O^6 + 2C^{24}H^9Cl.$$

Point de fusion : 89°.

3° *Para-diphényle chloré*. — Obtenu en chlorant le diphényle (Kramers), ou en attaquant l'oxydiphényle par le perchlorure de phosphore (Schultz).

Il cristallise dans le pétrole en lames rhombiques, fusibles à 75°,5, bouillant à 282°; il est un peu moins soluble dans les dissolvants que la variété *ortho*; oxydé par l'acide chromique, il se change en acide parachlorobenzoïque (Kramers).

2°

Diphényle dichloré.

Formules { Équiv. . . . $C^{24}H^8Cl^2$
{ Atom. . . . $C^{12}H^8Cl^2 = C^6H^4Cl - C^6H^4Cl$.

Il se forme par l'action directe du chlore sur le diphényle ou en dirigeant de la benzine monochlorée à travers un tube incandescent (Kramers). Il prend également naissance par l'échange de AzH^2 dans la benzidine $C^{24}H^8(AzH^2)^2$ contre du chlore (Griess), ou mieux encore en traitant le diphénol-γ, $C^{24}H^{10}O^4$, par le perchlorure de phosphore (Schmith, Schultz); il distille sous forme d'un liquide huileux qui se prend en masse cristalline par le refroidissement.

Purifié par cristallisation dans l'alcool, il se dépose en prismes blancs, fusibles à 148°, bouillant à 315°, peu solubles dans l'alcool, même à chaud, facilement solubles dans l'éther. En solution acétique, l'acide chromique le transforme en acide parachlorobenzoïque.

3°

Diphényle pentachloré.

Formules { Équiv. . . . . . $C^{24}H^5Cl^5$
Atom. . . . . . $C^{12}H^5Cl^5$.

Prend naissance, avec d'autres produits chlorés, par l'action du perchlorure de phosphore sur le γ-diphénol (Schmith, Schultz).

Sublimable en longues aiguilles, fusibles à 179°, bouillant au-dessus du point d'ébullition du mercure ; il est à peine soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, assez soluble dans l'acide acétique (Döbner).

4°

Diphényle perchloré.

Formules { Équiv. . . . . . $C^{24}Cl^{10}$
Atom. . . . . . $C^{12}Cl^{10}$.

Se forme en épuisant l'action du chlore sur le diphényle, en présence de l'iode (Ruoff). Dans les mêmes conditions, le ditolyle se change en diphényle perchloré et en éthylène perchloré :

$$C^{28}H^{14} + 14\,Cl^2 = C^4Cl^4 + C^{24}Cl^{10} + 14\,HCl.$$

Il cristallise dans la benzine en prismes brillants, qui ne fondent pas encore à 270° ; il est à peine soluble dans l'alcool et dans l'éther, assez soluble dans la benzine bouillante.

DÉRIVÉS BROMÉS.

1°

Diphényle monobromé.

Formules { Équiv. . . . . . $C^{24}H^9Br = C^{12}H^4Br\,(C^{12}H^5)$
Atom. . . . . . $C^{12}H^9Br = C^6H^4Br\text{-}C^6H^5$.

Il existe sous deux formes isomériques actuellement connues.

1° *Ortho-diphényle bromé.* — Se prépare au moyen de l'ortho-diphényle nitré, par l'échange de la molécule nitreuse contre du brome (Schultz, Schmith).

Liquide possédant une odeur d'orange, non liquéfiable à —20°, bouillant à 296-298°. L'acide chromique le transforme en acide orthobenzoïque bromé.

2° *Para-diphényle bromé.* — Obtenu par Schultz en ajoutant à froid du brome dans une dissolution sulfocarbonique de diphényle.

Il cristallise dans l'alcool en lamelles fusibles à 89°, bouillant à 310° ; il est assez soluble dans l'alcool et dans l'acide acétique, plus facilement encore dans

l'éther, la benzine, le sulfure de carbone; l'acide chromique engendre avec lui de l'acide parabromobenzoïque.

2°

Diphényle dibromé.

Formules { Équiv. . . . . $C^{24}H^8Br^2$
Atom. . . . . $C^{12}H^8Br = C^6H^4Br^2 - C^6H^4Br$.

Syn. : ***Para-dibromodiphényle.***

Obtenu par Fittig au moyen du brome et du diphényle, en présence de l'eau; avec la benzidine, par l'échange de AzH^2 contre du brome (Griess).

Il cristallise dans la benzine en gros prismes incolores, très réfringents, fusibles à 164°, bouillant à 355-360° (Schultz), distillables sans altération.

Il est très stable, car il n'est attaqué ni par la potasse, ni par le sodium, ni par l'acétate de potassium (Fittig). Il est insoluble dans l'eau, difficilement soluble à chaud dans l'alcool, facilement soluble dans la benzine.

En solution acétique, l'acide chromique le change en acide parabenzoïque bromé (Schultz).

Diphényle diiodé.

Formules { Équiv. . . . . $C^{24}H^8I^2$
Atom. . . . . $C^6H^4I - C^6H^4I$

Syn. : ***Para-diiododiphényle.***

Il a été obtenu par Schmith et Schultz dans l'attaque de la benzine par l'acide azoteux et l'acide iodhydrique.

Aiguilles jaunes, fusibles à 202°, facilement solubles à chaud dans l'acide acétique, donnant avec les oxydants de l'acide paraiodobenzoïque.

DÉRIVÉS NITRÉS.

1°

Diphényle mononitré.

Formules { Équiv. . . . . . $C^{24}H^9AzO^4)$
Atom. . . . . . . $C^{12}H^9(AzO^2) = C^6H^5\text{-}C^6H^4(AzO^2)$.

Pour le préparer, on dissout 15 parties de diphényle dans 60 parties d'acide acétique cristallisable et on ajoute au soluté, maintenu au voisinage de 60°, 48 parties d'acide nitrique fumant et 48 parties d'acide acétique : la variété *para* se dépose, tandis que la variété *ortho* reste en dissolution. Cette dernière se sépare de sa dissolution alcoolique en belles tables incolores, fusibles à 37°.

Les oxydants ne l'attaquent pas ou le brûlent complètement. Par l'échange de sa molécule nitreuse contre du brome, il engendre l'ortho-diphényle bromé; avec l'acide azotique, du diphényle dinitré.

Pour obtenir la variété *para*, on chauffe 5 parties de diphényle avec 10 parties d'acide azotique et 10 parties d'acide acétique d'une densité de 1,45 ; ou bien, on abandonne, pendant 24 heures, 2 parties de diphényle finement pulvérisé avec 3 parties d'acide nitrique ; on précipite par l'eau et on distille avec de la vapeur d'eau pour enlever le diphényle non attaqué (Schultz). Il se forme également dans la décomposition par l'alcool du dérivé diazoïque, de l'amido-dinitro-diphényle.

Il cristallise dans l'alcool en longues aiguilles, fusibles à 113°, bouillant à 140°. Il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid, assez soluble dans l'alcool bouillant et aussi dans l'éther, ainsi que dans le chloroforme. Par oxydation, il fournit de l'acide paranitrobenzoïque (Schultz, Osten).

D'après Pfaukuch, on obtient le dérivé *méta*, fusible à 86°, lorsqu'on chauffe un mélange de phénate de potassium et de nitrobenzoate de calcium. Schultz, qui a répété cette réaction, a obtenu un corps fusible à 157°.

2°

Diphényle dinitré.

Formules { Équiv. . . . . . . $C^{24}H^{8}(AzO^{4})^{2}$
Formules { Atom. . . . . . . $C^{12}H^{8}(AzO^{2}) = (AzO^{2})C^{6}H^{4}\text{-}C^{6}H^{4}(AzO^{2})$.

Il existe sous deux formes isomériques connues.

1° *Dipara-dinitrodiphényle* ($AzO^{2},AzO^{2} = 4 : 4$).

Il prend naissance, en même temps que son isomère, dans la nitration du diphényle (Fittig).

On verse 6 parties d'acide nitrique d'une densité de 1,45 et 1 partie d'acide sulfurique sur 3 parties de diphényle et on chauffe légèrement pour terminer l'attaque qui est très énergique ; on précipite par l'eau, on reprend par l'alcool qui s'empare du dérivé isodinitré (Schultz).

Il cristallise en longues aiguilles fines, fusibles à 213° (Fittig), à 233° (Schultz) ; il est très peu soluble dans l'alcool froid, plus soluble à chaud. L'acide chromique, en solution acétique, est sans action sur lui. Traité par réduction, au moyen du sulfhydrate d'ammoniaque, en soluté alcoolique, il fournit de l'amido-nitrodiphényle et de la benzidine ou diamidodiphényle, $C^{24}H^{8}(AzH^{2})^{2}$.

2° *Iso-dinitrodiphényle* ($AzO^{2},AzO^{2} = 2 : 4$).

L'*iso-dinitrodiphényle* ou *ortho-para-dinitrodiphényle* se retire des eaux mères de la préparation précédente.

Elle est sous forme de longues aiguilles fusibles à 93° (Fittig), à 97° (Schultz), facilement solubles dans l'alcool, qui fournit par réduction la *diphényline* (*Paranitro-orthonitrodiphényle*).

3°

Diphényle tétranitré.

Formules { Équiv. . . . . $C^{24}H^{6}(AzO^{4})^{4}$
Formules { Atom. . . . . $C^{12}H^{6}(AzO^{2})^{4}$

Il prend naissance lorsque l'on traite le diphényle par le mélange azoto-sulfurique.

Corps amorphe, fusible à 140°, peu soluble dans l'alcool, un peu plus soluble dans l'éther.

4°

Diphényle-dichloro-dinitré.

Formules { Équiv. . . . . $C^{24}H^6Cl^2(AzO^4)^2$
Atom. . . . . $C^{12}H^6Cl^2(AzO^2)^2$.

Obtenu en chauffant le para-phényle dichloré avec l'acide azotique fumant (Schmitz, Schultz).

Cristallisé dans l'alcool en petites aiguilles, fusibles à 140°, difficilement solubles dans l'alcool froid, assez solubles à chaud dans ce véhicule, ainsi que dans la benzine.

5°

Diphényle nitro-bromé.

Formules { Équiv. . . . . $C^{24}H^8Br(AzO^4)$
Atom. . . . . $C^{12}H^8Br(AzO^2)$.

Existe sous deux formes isomériques :

1° *Diphényle parabromo-paranitré.*

Préparé par Schultz en attaquant à chaud le para-diphényle bromé par l'acide nitrique, ayant pour densité 1,45 ; ou avec le diphényle amido-nitré, par l'échange de AzH^2 contre du brome.

Cristallisé dans le toluène en longues aiguilles, fusibles à 173°, se volatilisant presque sans décomposition au-dessus de 360°. Il est peu soluble dans l'alcool froid, assez soluble dans le toluène. L'acide chromique, en solution acétique, donne des acides parabenzoïque bromé et parabenzoïque nitré.

2° *Diphényle isobromo-nitré.*

Se trouve dans les eaux mères de la préparation précédente.

Schultz l'a également préparé avec le diphényle isoamido-nitré, par l'échange de AzH^2 contre du brome.

Cristaux fusibles à 65°, distillant sans décomposition vers 360°, donnant par les oxydants, en présence de l'acide acétique, de l'acide parabromo-benzoïque.

6°

Diphényle dibromo-dinitré.

Formules { Équiv. . . . . $C^{24}H^6Br^2(AzO^4)^2$
Atom. . . . . $C^{12}H^6Br^2(AzO^2)^2$.

Obtenu par Fittig en chauffant avec l'acide nitrique fumant le diphényle dibromé.

Il cristallise dans la benzine en aiguilles capillaires, fusibles à 148° (Schultz), très difficilement solubles dans l'alcool, même bouillant, plus facilement dans la benzine. Sa solution acétique n'est pas attaquée par l'acide chromique.

Les dérivés nitrés du diphényle servent à préparer des *dérivés diazoïques*, comme l'azoxydiphényle, ainsi que des *dérivés amidés*, comme l'amidonitro-diphényle, la benzidine, la dinitrobenzidine, la dibromo-benzidine, etc.

DÉRIVÉS SULFURIQUES.

1°

DIPHÉNYLOSULFURIDE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{48}H^{18}S^2O^4 = C^{24}H^8[S^2O^4(C^{24}H^{10})]$
Atom. . . . . $C^{24}H^{18}S\,O^2 = (C^{12}H^9)^2SO^2$.

Syn. : *Diphénylsulfone.*

Corps neutre qui résulte de la combinaison de deux molécules de diphényle avec une molécule d'acide sulfurique, moins deux molécules d'eau :

$$2C^{24}H^{10} + S^2H^2O^8 - 2H^2O^2 = C^{48}H^{18}S^2O^4.$$

Il a été obtenu par Gabriel en oxydant, au moyen du permanganate de potassium, le sulfure de diphényle $(C^{24}H^9)^2S^2$ [1].

Le même corps paraît susceptible de prendre naissance lorsque l'on traite un mélange de diphényle et de sulfochlorure de phényle par le chlorure d'aluminium (Gabriel et Deutsch).

Il se dépose d'une solution acétique en petites feuilles fusibles à 214°-216°, facilement solubles dans l'alcool, le sulfure de carbone et la benzine, difficilement solubles dans l'éther.

2°

Hydrure diphénylsulfureux.

Formules { Équiv. . . . . $C^{24}H^{10}S^2O^4$
Atom. . . . . $C^{12}H^{10}S\,O^4$.

Syn. : *Acide diphényl-monosulfinique.*

Corps sous forme d'une poudre cristalline, analogue à l'hydrure naphtylsulfureux, se décomposant déjà à 70°.

Il a été préparé par Gabriel et Deutsch en attaquant une solution éthérée de chlorure diphényl-monosulfurique par l'amalgame de sodium :

$$C^{24}H^9S^2O^4Cl + Na^2 = NaCl + C^{24}H^9NaS^2O^4.$$

Lorsqu'on le fait bouillir avec de l'acide azotique étendu, il donne de l'acide monosulfonique et une masse résineuse ; cette dernière, après plusieurs cristallisations successives dans l'acide acétique, fournit de fines aiguilles brillantes, fondant à 178°, peu solubles dans l'éther, dans la benzine et le sulfure de carbone. Ce corps, dont l'analyse conduit à la formule compliquée $(C^{12}H^9S^2O^4)^3AzO^2$, est évidem-

1. *Bulletin de la Société chimique*, t. XXXV, p. 186.

ment analogue à la combinaison éthylique de Zuckschwerdt $(C^{4}H^{5}S^{2}O^{4})^{3}AzO^{2}$, et à celle qui a été préparée par Kœnigs en partant de l'acide benzino-sulfinique $(C^{12}H^{5}S^{2}O^{4})^{3}AzO^{2}$ (Gabriel et Deutsch).

3°

Acide diphénylosulfurique.

Formules { Équiv. . . . . $C^{24}H^{10}S^{2}O^{6}$
Atom. . . . . $C^{12}H^{10}SO^{3} = C^{12}H^{9}SO^{3}H$.

Syn. : *Acides diphénylsulfureux. — Diphényl-monosulfonique.*

Pour le préparer, on fait chauffer au bain de sable 50 parties de diphényle et 70 parties d'acide sulfurique, jusqu'à ce qu'il y ait un dégagement d'eau et de diphényle; on étend d'eau, on sépare le diphényle non attaqué et on sature incomplètement le soluté par le carbonate de potassium. Par évaporation, il se dépose d'abord, à l'état cristallisé, du diphénylosulfate de potassium, puis un mélange de ce sel et de diphénylo-disulfate, et enfin, ce dernier à l'état de pureté (Engelhardt et Latschinow).

Il est préférable, pour effectuer plus facilement la séparation des deux acides sulfoconjugués, de passer par le diphénylosulfate de cuivre, corps à peine soluble dans l'eau. A cet effet, on chauffe au bain-marie 1 partie de diphényle avec 3 parties d'acide sulfurique, jusqu'à ce que la couche supérieure ait disparu, on étend d'eau et on fait bouillir la solution avec de l'oxyde de cuivre (Latschinow).

L'acide diphénosulfurique est monobasique. Ses sels sont en général peu solubles dans l'eau, plus solubles dans l'alcool à 40°; ils se dédoublent à chaud en diphényle et en diphénylodisulfates.

Le diphénosulfate de potassium cristallise en fines aiguilles qui retiennent deux molécules d'eau; fondu avec 3 fois son poids de potasse caustique, il fournit un phénol, l'*oxydiphényle*, $C^{24}H^{10}O^{2}$, corps cristallisé qui fond à 164-165° et qui bout à 305-308°.

Ce même sel, attaqué par le perchlorure de phosphore, donne une masse cristalline que l'on fait bouillir avec de l'eau; en faisant cristalliser à plusieurs reprises le résidu dans l'acide acétique, on obtient finalement des cristaux fusibles à 115°, solubles dans l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone : c'est le *chlorure diphénylosulfurique* ou *diphényl-monosulfureux*, $C^{24}H^{9}S^{2}O^{4}Cl$; en atomes, $C^{12}H^{9}SO^{2}Cl$.

Avec l'ammoniaque alcoolique, après plusieurs heures de digestion, en vase clos, ce chlorure engendre la diphényl-monosulfamide, $C^{24}H^{9}S^{2}O^{4}AzH^{2}$; par réduction, au moyen de l'étain et de l'acide chlorhydrique, *le monosulfhydrate diphénylique* ou *mercaptan diphénylique*, $C^{24}H^{10}S^{2}$, etc.

4°

Acide diphénylo-disulfurique.

Formules { Équiv. . . . . . . $C^{24}H^{10}(S^2O^6)^2$
{ Atom . . . . $C^{12}H^8(SO^3H)$.

Syn. : *Acide diphényl-disulfureux.* — *Acide diphényl-paradisulfurique.*

Il se forme lorsqu'on dissout à chaud du diphényle dans de l'acide sulfurique en excès (Fittig), ou lorsqu'on chauffe le diphénylsulfite de potassium (Engelhardt et Latschinow). Dans le premier cas, on sature le soluté par la potasse, d'où résulte un sel potassique très peu soluble dans l'eau, ce qui permet de le séparer du sulfate de potassium. On prépare ensuite, par double décomposition, un sel plombique que l'on décompose par l'hydrogène sulfuré, afin de mettre l'acide sulfoconjugué en liberté.

L'acide diphénylo-disulfurique cristallise en longs prismes déliquescents, fusibles à 72°,5, pouvant supporter sans s'altérer une température de 200°.

Il est bibasique. Les sels, en général peu solubles dans l'eau et dans l'alcool, présentent une stabilité remarquable, car le sel potassique, par exemple, peut être chauffé au voisinage du rouge sombre sans être décomposé. Fondu avec la potasse caustique, ce sel se transforme en *γ-diphénol*, $C^{24}H^{10}O^4$.

Le *chlorure diphényl-disulfureux*, $C^{24}H^8(S^2O^4Cl)^2$, se prépare au moyen du même sel et du perchlorure de phosphore en excès. Il se dépose de sa solution acétique en primes vitreux, fusibles vers 203°, solubles dans l'alcool et l'éther, la benzine, moins solubles dans le sulfure de carbone. Il donne avec l'ammoniaque alcoolique une *diphényl-disulfamide*, $C^{24}H^8(S^2O^4AzH^2)^2$, fusible vers 300°, à peine soluble dans l'eau, l'alcool et la benzine ; avec le mélange d'étain et d'acide chlorhydrique, un *disulfhydrate diphénylique*, qui cristallise en lamelles incolores, fondant à 176°, peu solubles dans l'alcool, l'éther et le sulfure de carbone, plus solubles dans la benzine.

Il devrait donner par l'amalgame de sodium un acide disulfinique : en solution éthérée, il se forme seulement de l'acide monosulfinique et du diphényle. (Gabriel et Deutsch.)

Gabriel et Dambergis ont obtenu des dérivés nitrés en traitant le chlorure disulfonique, fusible à 203°, par dix fois son poids d'acide azotique fumant ; si l'on ajoute alors autant d'acide sulfurique fumant, en faisant en sorte que la température ne dépasse pas 60°, il se forme un *dérivé mononitré*

$$C^{24}H^7(AzO^4)(S^2O^4Cl)^2,$$

que l'eau précipite et qui cristallise dans l'acide acétique en gros prismes, jaunâtres, fusibles à 130-131°. La température s'élève-t-elle au voisinage de 100°, on obtient un *dérivé dinitré*,

$$C^{24}H^6(AzO^4)^2(S^2O^4Cl)^2,$$

dont les cristaux fondent à 166°.

Dans des conditions analogues, le chlorure diphénylsulfonique engendre un dérivé mononitré, le *chlorure paranitro-diphénylsulfonique*,

$$C^{24}H^8(AzO^4)S^2O^4Cl,$$

qui cristallise dans l'acide acétique en aiguilles fusibles à 178°.

2°

ACÉNAPHTÈNE.

Formules { Équiv. . . . . . . $C^{24}H^{10} = C^4H^2(C^{20}H^8)$.
Atom . . . . $C^{12}H^{10} = C^{10}H^6 \langle \begin{matrix} CH^2 \\ | \\ CH^2 \end{matrix}$

Syn. : *Acétylonaphtaline.*

Formation. — Constitution.

L'acénaphtène, métamère avec le diphényle, a été découvert dans le goudron de houille par M. Berthelot (1867). Il a été étudié par Behr et Van Dorp, Graebe, Berthelot et Bardy, Blumenthal.

Il prend naissance :

Lorsqu'on dirige de l'éthylnaphtaline dans un tube de porcelaine chauffé au rouge :

$$C^{24}H^{12} - H^2 = C^{24}H^{10};$$

En traitant le même corps, à 180°, par le brome, ce qui fournit un dérivé bromé, $C^{24}H^9Br$, que l'on décompose par la potasse alcoolique (Berthelot, Bardy) ;

Lorsqu'on fait passer un mélange de benzine, d'éthylène ou d'acétylène dans un tube chauffé au blanc (Berthelot) :

$$C^4H^2 + C^{20}H^8 = C^{24}H^{10}$$
$$C^4H^4 + C^{20}H^8 = C^{24}H^{10} + H^2.$$

Pour le préparer, on fractionne le produit liquide de la préparation de la naphtaline et de l'anthracène, de manière à recueillir ce qui passe entre 265° et 275° ; au-dessous de cette température, il passe surtout du diphényle et au-dessus de l'anthracène. Par le repos, l'acénaphtène se sépare ; on le lave à l'alcool et on le fait cristalliser dans ce véhicule (Berthelot, Behr et Dorp).

On se procure de petites quantités d'acénaphtène en recueillant les efflorescences qui se forment sur les huiles concrètes de houille, dont le point d'ébullition est situé au voisinage de 350° ; on sublime ensuite le produit, afin de le purifier [1].

Pour le priver du diphényle qu'il contient ordinairement, on le dissout à chaud dans 20 p. d'alcool contenant 2 p. d'acide picrique. Par le refroidissement, il se dépose du picrate d'acénaphtène, que l'on décompose à l'aide d'une solution aqueuse et froide d'ammoniaque. On fait cristalliser le carbure dans l'alcool et on

1. Berthelot, *Annales de chimie et de physique*, t. XII, p. 126 ; 1867.

le soumet à la sublimation en le chauffant au bain de sable dans une fiole, à une température voisine de 100°.

On peut aussi s'en procurer par synthèse.

L'acénaphtène formé aux dépens de la benzine et de l'éthylène est peu abondant au rouge vif, davantage au rouge blanc (Berthelot). Il est préférable d'opérer au rouge vif sur un mélange de gaz éthylène et de vapeurs de naphtaline. On distille les produits de la réaction ; ce qui passe au-dessous de 250° est de la naphtaline, tandis que le produit qui distille au-dessus de cette température, entre 250° et 300°, est un mélange de naphtaline et d'acénaphtène. Par distillations fractionnées, on isole ce qui passe au voisinage de 270° ; on fait recristalliser dans l'alcool.

Le résidu, qui reste dans la cornue à 300°, renferme encore de l'acénaphtène qui se sépare en partie lorsqu'on le sublime dans une fiole dont le fond est chauffé à 100°.

La formule de l'acénaphtène a été établie par M. Berthelot au moyen de l'analyse du composé picrique.

En effet, ce dernier a fourni à l'analyse :

$$C = 56{,}9$$
$$H = 3{,}4.$$

Or, la formule $C^{24}H^{10},C^{12}H^{3}(AzO^{4})^{3}O^{2}$ exige :

$$C = 56{,}6$$
$$H = 3{,}4.$$

D'ailleurs, en décomposant ce même dérivé par l'ammoniaque aqueuse, on a .

	Expérience.	Théorie.
Carbure	40,2	40,2
Acide picrique	60,2	59,8

La formule $C^{24}H^{10}$ est en outre corroborée par l'analyse du dérivé nitré et par celle du bromure d'acénaptène.

Quant à la formule rationnelle $C^{4}H^{2}(C^{20}H^{8})$ ou $C^{20}H^{6}(C^{4}H^{4})$, elle se déduit de la synthèse au moyen de l'éthylène et de la naphtaline ou encore d'après le mode de décomposition de l'éthylnaphtaline, dernier carbure qui peut être considéré comme un *hydrure d'acénaphtène :*

$$C^{20}H^{6}[C^{4}H^{4}(H^{2})] - H^{2} = C^{20}H^{6}(C^{4}H^{4}).$$

La formule $C^{4}H^{2}(C^{20}H^{8})$ permet de prévoir, par analogie, le point d'ébullition, chaque addition d'acétylène, $C^{4}H^{2}$, élevant le point d'ébullition d'environ 65° :

Benzine $C^{12}H^{6}$	80°	Dif. 65°
Styrolène $(C^{12}H^{6} + C^{4}H^{2})$	140°	
Hydrure de naphtaline $(C^{16}H^{8} + C^{4}H^{2})$.	210°	diff. 65°
Naphtaline, $C^{20}H^{8}$	218°	dif. 66°
Acénaphtène $(C^{20}H^{8} + C^{4}H^{2})$.	284°	

Cette formule répond, d'ailleurs, aux réactions fondamentales de l'acénaphtène. En effet, un tel carbure, comparé à l'acétylène, est encore incomplet :

$$C^{4}H^{2}(-)(-)$$
$$C^{4}H^{2}(C^{20}H^{8})(-)$$

Il doit donc jouer le rôle d'un carbure incomplet de premier ordre, par exemple dans les phénomènes d'addition ; il joue celui d'un carbure incomplet du troisième ordre, toutes les fois que les affinités propres de la naphtaline, carbure incomplet du second ordre, sont mises en jeu.

C'est en vertu de cette constitution que l'acénaphtène tend à former des polymères, un hexabromure, $C^{24}H^{10}Br^{6}$, etc.

Une telle constitution marque nettement la différence qui existe entre l'acénaphtène et le diphényle, corps très différent, qui est un carbure incomplet, à la manière de son générateur :

Benzine.	$C^{12}H^{4}(H^{2})$
Diphényle	$C^{12}H^{4}(C^{12}H^{6})$.

D'ailleurs, le diphényle possède un point d'ébullition moins élevé que celui de son isomère et se comporte tout autrement sous l'influence de l'hydrogène naissant.

Et cependant, ces deux carbures dérivent, en définitive, de six molécules d'acétylène qui se sont condensées en perdant la même quantité d'hydrogène :

$$6C^{4}H^{2} - H^{2} = C^{24}H^{10}.$$

Mais, tandis que le diphényle résulte de la réunion de 3 molécules d'acétylène en une seule, ce qui constitue la benzine, laquelle se soude aussitôt avec le résidu d'une autre molécule de benzine, l'acénaphtène au contraire résulte de l'union de trois molécules d'acétylène avec celui d'une première molécule de benzine, les trois molécules s'ajoutant successivement, sans s'être combinées entre elles au préalable comme dans le diphényle. L'ordre relatif des combinaisons n'est donc pas le même dans chaque cas.

On peut concevoir des arrangements différents et imaginer, par conséquent, d'autres carbures répondant à la formule $C^{24}H^{10}$.

Propriétés.

L'acénaphtène cristallise dans l'alcool ou par sublimation en beaux prismes incolores, brillants, aiguillés et aplatis, portant à chaque extrémité un double biseau ; lorsqu'il se dépose des huiles lourdes, il est en beaux prismes durs et cassants, beaucoup plus volumineux.

Son odeur se rapproche de celle de la naphtaline, mais elle est plus faible, moins aromatique. Sa densité à l'état solide, comme à l'état fondu, est plus grande que celle de l'eau. Il fond à 95° et se solidifie par le refroidissement en une masse cristalline, aciculaire ; un thermomètre, plongé dans la masse en fusion, marque 93°,5 au moment où la solidification commence et se maintient stationnaire pendant toute la durée de la solidification. La densité de vapeur, prise à 440°, a été trouvée égale à 5,35 (théorie : 5,33).

Il bout à 284-285° (Berthelot), à 277°,5 (toute la colonne mercurielle dans la vapeur). Maintenu pendant plusieurs heures à la température de 280°, il n'éprouve aucune altération.

L'alcool ordinaire n'en dissout guère que la centième partie de son poids ; mais à l'ébullition, la solubilité est considérable.

Deux solutions alcooliques saturées, vers 20-25°, l'une d'acide picrique et l'autre d'acénapthène, donnent, par leur mélange, de belles aiguilles d'un rouge orangé, fusibles à 161-162°, corps qui se forme également lorsqu'on dissout à chaud dans l'alcool, l'acide et le carbure à équivalents égaux et que l'on abandonne le tout au refroidissement. Le picrate d'acénaphtène se présente alors en grandes lamelles prismatiques, d'un rouge orangé, rappelant par son aspect la combinaison chromique de chlorure de potassium.

D'après M. Berthelot, le réactif anthracéno-nitré de Fritsche permet de différencier l'acénaphtène de tous les autres carbures d'hydrogène. En effet, la solution du carbure dans le réactif se colore d'abord en rouge, par évaporation spontanée, la teinte se concentre dans les dernières gouttelettes, chacune de celles-ci finissant par se prendre en une masse cristalline d'aiguilles rouges, tantôt isolées et tendant à s'élargir en lamelles allongées, tantôt groupées, filiformes et micacées, tantôt enfin ramifiées en éventail.

L'aspect de ces cristaux sous le microscope et leur mode de formation sont tels, que ces caractères n'appartiennent à aucun autre carbure connu jusqu'ici [1].

Les alcalis n'ont aucune action sur l'acénaphtène. Il en est de même du sodium, dont les globules se promènent à la surface du carbure fondu sans donner signe d'attaque.

Le potassium, au contraire, réagit vivement, avec dégagement d'hydrogène, pour former un composé noir, $C^{24}H^9K$, insoluble dans tous les dissolvants, reproduisant son générateur au contact de l'eau.

Les corps oxydants, comme l'acide chromique, transforment l'acénaphtène en acide naphtalique, $C^{24}H^8O^8$:

$$C^{24}H^{10} + 5\,O^2 = H^2O^2 + C^{24}H^8O^8.$$

En faisant passer lentement ses vapeurs sur de l'oxyde de plomb chauffé au rouge sombre, il se change en *acénaphtylène*, par perte de 2 équivalents d'hydrogène.

Chauffé avec de l'iode, à feu nu et jusqu'à l'ébullition, l'acénaphtène dégage de l'acide iodhydrique en abondance et il reste comme résidu une matière charbonneuse; lorsque l'on opère au bain-marie seulement, il se produit un liquide brun, que l'acide sulfureux ne parvient pas à décolorer. Si l'on enlève alors l'excès de carbure par l'alcool bouillant, il reste une matière brune, visqueuse, à peine soluble dans l'alcool, représentant un polymère ou un dérivé polymérique de l'acénaphtène. Ce dernier se comporte donc, vis-à-vis de l'iode, à la manière du styrolène, tout en résistant un peu mieux et sans donner de dérivés iodés bien définis.

Le brome attaque violemment l'acénaphtène, avec bruissement et dégagement d'acide bromhydrique. On modère l'action en se servant, comme dissolvant, d'une solution éthérée, à laquelle on ajoute le brome peu à peu, jusqu'à coloration persistante. A l'évaporation spontanée, il reste une huile épaisse, qui abandonne difficilement des cristaux lamelleux répondant à la formule $C^{24}H^9Br$.

Ce dérivé monobromé fond à 52-53° et donne de l'acide naphtalique à l'oxydation (Blumenthal).

1. *Annales de physique et de chimie*, t. XII, p. 1811 ; 867

On arrive à des résultats plus nets en remplaçant l'éther par le pétrole purifié : en opérant avec précaution et en refroidissant le liquide, il se dégage peu d'acide bromhydrique, et on obtient un simple produit d'addition, $C^{24}H^{10}Br^6$, lequel se dépose spontanément sous forme de petits grains cristallins, tandis que le soluté retient un liquide formé par substitution.

L'*hexabromure d'acénaphtène* est à peine soluble dans l'alcool ordinaire, très soluble au contraire dans les huiles légères de houille. Il se dépose de l'alcool absolu bouillant, par refroidissement, en fines aiguilles, légères, incolores.

Un *tétrabromure d'acénaphtène dibromé*,

$$C^{24}H^8Br^2,Br^4,$$

a été préparé par Blumenthal, sous forme cristallisée, en introduisant du brome dans une solution sulfocarbonique.

L'*acénaphtène dibromé*, $C^{24}H^8Br^2$, a été obtenu au moyen du brome et de l'acénaphtène (Blumenthal).

Les acides chlorhydrique et bromhydrique, en solution saturée, n'attaquant pas l'acénaphtène, même à la température de 100°. Il en est de même de l'acide iodhydrique ; mais au-dessus de 100°, de l'iode est mis à nu et il se forme un hydrure liquide, volatil vers 270°, probablement l'hydrure d'acénaphtène :

$$C^{24}H^{10} + H^2 = C^{24}H^{12},$$

corps entièrement soluble dans les acides azotique et sulfurique fumants.

En même temps que cet hydrure prend naissance au voisinage de 100°, on observe la production d'un polymère visqueux, doué d'une fluorescence verte, ne distillant pas encore à la température d'ébullition du mercure ; il se produit sans doute au contact de l'iode mis en liberté dans la réaction.

A une température plus haute, vers 280°, avec 20 parties d'hydracide en solution aqueuse et saturée à froid, il se forme des carbures plus hydrogénés, notamment de l'hydrure de naphtaline et de l'éthane :

$$C^{24}H^{10} + 5H^2 = C^{20}H^{10} + C^4H^6,$$

et aussi un carbure liquide, volatil vers 260°, probablement un mélange des deux hydrures, $C^{24}H^{12}$ et $C^{24}H^{14}$.

Ce mélange se dissout dans l'acide sulfurique fumant en donnant un dérivé soluble dans l'eau ; il est également soluble dans l'acide nitrique, sans dégagement de vapeurs nitreuses, avec formation d'un composé liquide. Avec le brome, il dégage de l'acide bromhydrique ; dissout dans une solution alcoolique d'acide picrique, il forme des aiguilles orangées.

Avec 20 parties seulement, on observe encore un léger dépôt de carbone ; la quantité d'iode mise à nu répond à 5 équivalents d'hydrogène pour 1 équivalent de carbure, ce qui est en rapport avec la prédominance de l'hydrure de naphtaline et la production simultanée de carbures moins hydrogénés.

Avec 80 parties d'hydracide, toujours à la température de 180°, l'hydrogénation est à peu près complète, sauf la production d'une trace de matière bitumineuse. A l'ouverture des tubes, il se dégage beaucoup d'hydrogène, contenant un peu d'hy-

drure d'éthylène. En soumettant le produit de la réaction à deux séries de distillations fractionnées, M. Berthelot a isolé :

1° L'hydrure de décylène, bouillant vers 160°, produit principal :

$$C^{24}H^{10} + 9H^2 = C^{20}H^{22} + C^4H^6.$$

2° L'hydrure d'octylène, liquide moins abondant, bouillant entre 115° et 120° :

$$C^{24}H^{10} + 10H^2 = C^{16}H^{18} + 2C^4H^6;$$

3° Un peu d'un carbure beaucoup plus volatil, qui paraît être l'hydrure d'hexylène :

$$C^{24}H^{10} + 11H^2 = C^{12}H^{14} + 3C^4H^6.$$

4° Un carbure forménique, fixe, ne distillant pas encore à 360°, inattaquable par les acides azotique et sulfurique fumants, sans doute un dérivé polymérique de l'acénaphtène, probablement $C^{48}H^{50}$, lequel prend naissance sous l'influence de l'iode.

L'acide nitrique attaque l'acénaphtène avec énergie : la dissolution est rapide, la masse brunit, puis se décolore. En refroidissant le mélange, il ne se dégage pas de vapeurs nitreuses. En continuant la saturation et en broyant le mélange dans un mortier, tant que le carbure se dissout, on finit par obtenir une masse cristalline, jaunâtre, presque insoluble dans l'alcool, même bouillant, très peu soluble dans l'éther, assez soluble à chaud dans les huiles légères de pétrole. Par refroidissement, ce dernier dissolvant dépose de fins cristaux jaunes, aciculaires, rayonnant autour d'un point central. C'est l'*acénaphtène dinitré*.

$$C^{24}H^8(AzO^4)^2.$$

Ce dérivé dinitré, soumis à l'action de la chaleur, se détruit sans se sublimer, avec dépôt de carbone et dégagement de vapeurs nitreuses.

Dissous dans les huiles légères de houille, en présence de l'anthracène, il abandonne des aiguilles jaunes, en fer de lance ; avec l'acénaphtène lui-même, il fournit des cristaux rhomboïdaux jaunes, d'un aspect grenu, analogues aux aiguilles rouges qui résultent de la combinaison de l'acénaphtène avec le réactif anthracéno-nitré.

Les eaux mères de l'acénaphtène dinitré, à l'évaporation spontanée, laissent déposer, en dernier lieu, des cristaux plus bruns, formés de petites aiguilles assemblées en masses sphéroïdales, de la grosseur d'une tête d'épingle, faciles à isoler par un triage convenable des autres cristaux qui les accompagnent. On peut les considérer comme une combinaison définie d'acénaphtène mono et dinitré :

$$C^{24}H^8(AzO^4)^2 + C^{24}H^9(AzO^4),$$

combinaison qui paraît être du même genre que celle qui résulte de l'union du carbure avec le dérivé dinitré (Berthelot).

L'acide sulfurique fumant, et même l'acide ordinaire, sous l'influence d'une douce chaleur, donnent avec l'acénaphtène une solution à peine colorée, non précipitable par l'eau, renfermant un dérivé sulfoconjugué. Par le carbonate de baryte ou par la céruse, on forme des acénaphto-sulfates très-solubles dans l'eau, difficilement cristallisables. Le sel de cuivre est vert, d'un aspect micacé et chatoyant ; il ne peut être amené davantage à une cristallisation nette.

Lorsque l'on ajoute une trace d'acide nitrique à la solution sulfurique, le liquide se colore en vert; avec une dose un peu plus forte, mais toujours minime, il se manifeste une coloration d'un bleu intense, qui disparaît sous l'influence d'un excès d'acide azotique.

II

CARBURES $C^{26}H^{12}$

En général, tous les carbures d'hydrogène, aussi bien les carbures incomplets que les carbures complets, quelle que soit la série à laquelle ils appartiennent, $C^{2n}H^{2m}$, peuvent être substitués à l'hydrogène de la benzine pour engendrer de nouveaux carbures plus ou moins complexes.

Parmi ces carbures, on a donné le nom de *phénylméthanes* à ceux qui résultent des substitutions forméniques et benzéniques, comme les di, tri et tétraphénylméthanes, ou si l'on veut, dans la théorie atomique, aux carbures qui résultent de la substitution de un ou de plusieurs groupes *phényles* à un ou plusieurs atomes d'hydrogène du formène ou méthane. Il existe en effet 4 carbures dans cette catégorie, le phénylméthane (toluène), le diphénylméthane, le triphénylméthane et le tétraphénylméthane.

1°

DIPHÉNYLMÉTHANE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{26}H^{12} = C^{12}H^4[C^{12}H^4(C^2H^4)]$
{ Atom. . . . . $C^{13}H^{12} = C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}C^6H^5$.

Syn. : *Benzylbenzine.*

Le diphénylméthane a été découvert en 1871, par Zincke, en faisant réagir le cuivre sur le chlorure de benzyle dissous dans la benzine.

Il prend naissance dans plusieurs circonstances :

Lorsque l'on chauffe avec la poudre de zinc un mélange de chlorure de benzyle et de benzine (Zincke) :

$$C^{14}H^7Cl + C^{12}H^6 = HCl + C^{14}H^6(C^{12}H^6);$$

En traitant un mélange de benzine et de chloroforme par du chlorure d'aluminium (Fischer), ou de benzine et de méthylal par l'acide sulfurique (Baeyer) :

$$2C^{12}H^6 + C^6H^8O^4 = 2C^2H^4O^2 + C^{26}H^{12};$$

En attaquant par l'acide sulfurique l'alcool benzylique et la benzine (Meyer et Wurster) :

$$C^{14}H^8O^2 + C^{12}H^6 = H^2O^2 + C^{14}H^6(C^{12}H^6);$$

Lorsqu'on réduit la benzophénone par l'hydrogène naissant, soit au moyen du zinc et de l'acide sulfurique (Zincke, Tomer) ou par la poudre de zinc [1] (Staedel), soit au moyen du phosphore et de l'éther iodhydrique (Graebe) :

$$C^{26}H^{10}O^2 + 2H^2 = H^2O^2 + C^{26}H^{12};$$

1. *Bull. Société chimique*, t. XIII, p. 337.

Enfin, lorsqu'on chauffe avec de la chaux sodée de l'acétate diphénylique $C^{24}H^{10}(C^4H^4O^4)$ (Jena).

Pour le préparer, Friedel et Balsohn conseillent de suivre la marche suivante :

On ajoute à 100 parties de chlorure de benzyle 500 parties de benzine pure, puis, par petites portions, 30 à 40 parties de chlorure d'aluminium. La réaction est vive ; on la complète en élevant peu à peu la température jusque vers le point d'ébullition de la benzine ; on traite par l'eau, on décante, on distille et on rectifie ; les proportions précédentes donnent 50 à 60 parties de diphénylméthane pur[1].

Le diphénylméthane cristallise en longues aiguilles prismatiques, fusibles à 25° (Zincke, à 26° Doerr), bouillant à 261-262° (Zincke) ; il possède une odeur agréable d'orange ; il se dissout facilement dans l'alcool, l'éther, le chloroforme.

Lorsqu'il traverse un tube incandescent, il se transforme en diphénylène-méthane, par perte de deux équivalents d'hydrogène (Græbe) :

$$C^{26}H^{12} - H^2 = C^{26}H^{10}.$$

L'acide chromique le change en benzophénone. Attaqué par le chlore, en présence du chlorure d'iode, à une température élevée, il se dédouble en formène perchloré et en chlorure de Julin (Ruoff) :

$$C^{26}H^{12} + 14Cl^2 = 12HCl + C^2Cl^4 + 2C^{12}Cl^6.$$

D'après Barbier, le diphénylméthane, sous l'influence de la chaleur, ne fournit pas de fluorène, $C^{26}H^{10}$, mais un mélange d'anthracène, de benzine et d'un peu de toluène, ce dernier corps résultant d'une réaction secondaire :

$$2C^{26}H^{12} = C^{28}H^{10} + 2C^{12}H^6 + H^2$$
$$C^{26}H^{12} + H^2 = C^{12}H^6 + C^{14}H^8.$$

Voici maintenant ses principaux dérivés :

DÉRIVÉS CHLORÉS.

1° Le *diphényl-chlorométhane*, $C^{26}H^{11}Cl$; en atomes, $(C^6H^5)^2CHCl^2$.

C'est l'éther chlorhydrique du benzhydrol. On l'obtient en traitant cet alcool secondaire par l'acide chlorhydrique :

$$C^{26}H^{12}O^2 + HCl = H^2O^2 + C^{26}H^{10}(HCl).$$

Il fond à 14°.

2° *Le diphényl-dichlorométhane*, $C^{26}H^{10}Cl^2$; en atomes, $(C^6H^5)^2CCl^2$.

C'est le chlorure de benzophénone. On l'obtient en traitant cette aldéhyde secondaire par le perchlorure de phosphore.

Liquide incolore, transparent, bouillant à 305°, en se décomposant légèrement, mais distillable sans altération dans le vide.

1. Ce fait a été contesté par Barbier. V. *Comptes rendus*, t. LXXIX, p. 812.

DÉRIVÉS BROMÉS

1° Le *diphénylbrométhane*, $C^{26}H^{11}Br$; en atomes,

$$(C^6H^5)^2\text{-}CHBr = C^6H^5\text{-}CHBr\text{-}C^6H^5.$$

Se prépare en faisant réagir à 150° une molécule de brome sur une molécule de diphénylméthane (Friedel et Balsohn). On obtient un liquide qui se prend en cristaux par le refroidissement; on comprime la masse dans du papier joseph et on la fait cristalliser dans l'alcool ou dans la benzine. Ce dérivé monobromé fond vers 45° et ne peut être distillé sans décomposition. Il est très soluble dans la benzine, qui l'abandonne par évaporation en masses fibreuses.

Sa solution alcoolique est vivement attaquée par la potasse alcoolique: en traitant le produit de la réaction par l'eau, il se précipite un liquide huileux, bouillant à 288°, *l'éther éthylbenzhydrolique*, obtenu par Linnemann dans l'action de l'acide sulfurique froid sur une solution alcoolique de benzhydrol.

Si l'on remplace, dans la réaction précédente, l'alcool ordinaire par l'alcool amylique, employé comme dissolvant, on obtient *l'éther amylbenzhydrolique*, bouillant vers 310°.

Traité à chaud par l'acétate de potassium, en présence de l'acide acétique cristallisable, le phénylméthane monobromé se change en acétate de benzhydrol, $C^{26}H^{10}(C^4H^4O^4)$, liquide bouillant vers 300°. Ce liquide, abandonné pendant quelque temps avec une solution alcoolique de potasse, se transforme en *benzydrol*, $C^{26}H^{12}O^2$, alcool secondaire qui cristallise en aiguilles soyeuses, fusibles à 67,5-68°, et qui prend naissance directement lorsqu'on chauffe avec de l'eau le diphénylméthane monobromé; ce dernier corps, d'ailleurs, abandonné simplement au contact de l'eau, à la température ordinaire, finit par se transformer entièrement en benzhydrol.

Le diphénylbrométhane n'est donc autre chose que l'éther bromhydrique du benzhydrol.

2° *Diphényldibrométhane*, $C^{26}H^{10}Br^2$; en atomes, $C^6H^5.CBr^2.C^6H^5$.

Obtenu par Friedel et Balsohn en attaquant une molécule de diméthylméthane par deux molécules de brome, à une température comprise entre 140° et 150°. Il se forme un liquide huileux qui se prend bientôt en cristaux, incapables d'être purifiés par distillation, même dans le vide.

Distillé plusieurs fois, ou chauffé pendant longtemps, il perd de l'acide bromhydrique et finit par se transformer en tétraphényléthylène, corps obtenu par Staedel, en même temps que le diphénylméthane, par l'action de la poudre de zinc sur la benzophénone, mais il est difficile d'enlever complètement le brome par la chaleur seule. Lorsqu'on dissout le carbure impur, qui résulte de la décomposition par la chaleur du dérivé dibromé, dans du toluène placé sous une couche d'eau, et que l'on ajoute du sodium par petites portions, on obtient du tétraphényléthane exempt de brome, sous forme d'aiguilles fusibles à 204-206°.

Chauffé à 150° avec une grande quantité d'eau, il se transforme en *benzophénone*, aldéhyde secondaire, qui fond à 48° et bout à 315° :

$$C^{12}H^4[C^{12}H^4(C^2H^2Br^2)] + H^2O^2 = 2HBr + C^{12}H^4[C^{12}H^4(C^2H^2O^2)].$$

DÉRIVÉS NITRÉS.

1° *Diphénylméthane dinitré*, $C^{26}H^{10}(AzO^4)^2$; en atomes, $C^{13}H^{10}(AzO^2)^2$.

Il existe deux isomères, α et β (Doerr).

La *variété* α a été obtenue en attaquant à froid le dyphénylméthane par l'acide nitrique d'une densité de 1,5. Il est nécessaire de refroidir. Lorsque l'action est terminée, on précipite par l'eau et on fait cristalliser le précipité floconneux dans la benzine bouillante. Dans cette préparation, il se produit toujours un peu de l'isomère β et de benzophénone (Staedel).

Le dinitrodiphénylméthane α cristallise en aiguilles irisées, fragiles, insolubles dans l'eau et dans l'alcool, à peine dans l'éther, mais se dissolvant aisément dans la benzine et dans l'acide acétique cristallisable.

Il fond à 183° et ne peut être distillé sans décomposition. L'acide chromique, en solution acétique, l'oxyde pour fournir de l'*α-benzophénone dinitrée*. Par réduction, il engendre un dérivé diamidé, le *diamidodiphénylméthane*,

$$C^{26}H^{10}(AzH^2)^2,$$

corps qui cristallise dans l'alcool en lames nacrées, fusibles à 85°.

La *variété* β se forme en petite quantité lorsqu'on nitre le diphénylméthane. Elle cristallise dans la benzine en prismes monocliniques, jaunes, fusibles à 118° ; elle donne par oxydation la *β-benzophénone dinitrée*.

D'après Doerr, par une digestion prolongée de diphénylméthane avec de l'acide azotique ($D = 1,4$), on obtient un dérivé dinitré. L'*isodinitro-diphénylméthane*, sous forme de petites aiguilles jaunes, à reflets blancs, fusibles à 172°, solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine, l'acide acétique, etc. Staedler, dans ses essais, n'a pu reproduire ce corps.

2° *Diphénylméthane tétranitré*, $C^{26}H^8(AzO^4)^4$; en atomes, $C^{13}H^8(AzO^2)^4$.

C'est le produit principal qui résulte de l'action du mélange nitro-sulfurique sur le diphénylméthane ; il faut refroidir, car la réaction est très énergique.

Il est insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, peu soluble dans la benzine, plus soluble dans l'acide acétique cristallisable, dernier véhicule qui l'abandonne en cristaux jaunes, durs, brillants, fusibles à 172°.

2°

PHÉNYLTOLUÈNE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{26}H^{12} = C^{12}H^4[C^2H^2(C^{12}H^6)]$
{ Atom. $C^{13}H^{12} = C^6H^4\text{-}CH^3\text{-}C^6H^5$.

Syn. : *Phényltolyle*.

Existe sous deux formes isomériques, α et β.

1° α - *Ortho-phényltolyle*.

Obtenu par Barbier en traitant un mélange de bromobenzine et de bromotoluène liquide par le sodium.

Carbure liquide, dont l'odeur rappelle celle du diphényle, bouillant à 258-260°.

Chauffé en vase clos, pendant quelques minutes, il régénère de la benzine et du toluène; dans cette décomposition, on n'observe ni fluorène, ni anthracène, ni aucun autre carbure cristallisé.

2° β-*Paraphényltolyle*.

Prend naissance par l'action du sodium sur une solution éthérique de paratoluène bromé et de benzine bromée (Camelley) :

$$C^{12}H^{3}Br(C^{2}H^{4}) + C^{12}H^{5}Br + Na^{2} = 2NaBr + C^{26}H^{12}.$$

Il se forme également lorsqu'on dirige un mélange de benzine et de toluène à travers un tube de fer incandescent.

Il se solidifie, à deux ou trois degrés au-dessous de zéro, en gros cristaux qui distillent à 263-267° et dont la densité à 27° est égale à 1,015; oxydé par de l'acide nitrique étendu; il donne l'acide $C^{26}H^{10}O^{4}$; par l'acide chromique, l'acide téréphtalique.

Parmi ses dérivés on a décrit :

1° Le *phényltolyle monobromé*, $C^{26}H^{11}Br$, corps qui cristallise dans l'alcool en feuillets fusibles à 127-131° (Camelley).

2° Le *phényltolyle mononitré*, $C^{26}H^{11}(AzO^{4})$.

Se forme en même temps qu'un isomère, lorsqu'on traite une solution acétique du carbure par de l'acide nitrique d'une densité de 1,45.

Cristaux fusibles à 141°, très peu solubles dans l'alcool froid, plus soluble à chaud (Camelley).

Par réduction, au moyen de l'étain et de l'acide chlorhydrique, ce dérivé nitré engendre un amide, $C^{26}H^{11}(AzH^{2})$, qui fond à 93-97°, et dont le chlorhydrate fond à 280-283° en décomposant.

3° Le *phényltolyle dinitré*, $C^{26}H^{10}(AzO^{4})^{2}$.

Se forme lorsqu'on traite trois parties de carbure par trois parties d'acide azotique ($D = 1,45$) et une partie d'acide sulfurique.

Cristallise dans l'alcool en aiguilles incolores, qui fondent à 153-157° (Camelley).

III

CARBURES $C^{28}H^{14}$.

1°

DIPHÉNYLÉTHANE.

Formules { Équiv. . . . . . $C^{28}H^{14} = C^{12}H^{4}[C^{12}H^{4}(C^{4}H^{6})]$
{ Atom. . . . . . $C^{14}H^{14} = CH^{3}\text{-}CH(C^{6}H^{5})^{2}$.

Ce carbure a été d'abord obtenu par Goldsmiedt, en 1871, mélangé à d'autres produits, au moyen de l'acide de iodhydrique sur le diphényltribrométhane, puis par l'action de l'amalgame de sodium sur le diphényltrichlorétane; mais la réduction est extrêmement lente. On débarrasse le carbure du chlore qu'il retient encore par l'acide iodhydrique à 110°, en présence du phosphore rouge, et, en dernier lieu,

par distillation sur le sodium. Il se forme un produit de réduction intermédiaire, cristallisant en aiguilles fusibles à 80°, le diphényldichloréthylène.

On a encore obtenu le diphénylméthane :

En attaquant par la benzine et la poudre de zinc le phénylbrométhyle qui se forme dans l'action du brome sur l'éthylbenzine (Radziszewski).

$$C^{12}H^4(C^4H^5Br) + C^{12}H^6 = HBr + C^{28}H^{14}.$$

En ajoutant de l'acide sulfurique à un mélange de paraldéhyde et de benzine (Baeyer) :

$$C^4H^4O^2 + 2C^{12}H^6 = H^2O^2 + C^{28}H^{14}.$$

Pour le préparer, d'après ce dernier procédé, on ajoute goutte à goutte une partie de paraldéhyde dans 100 parties d'acide sulfurique concentré, fortement refroidi ; on introduit alors dans le mélange une quantité de benzine un peu supérieure à la proportion théorique. Le liquide est agité à plusieurs reprises, puis abandonné à lui-même pendant quelques heures. On l'étend ensuite de beaucoup d'eau, ce qui fournit une masse visqueuse, foncée, contenant le carbure que l'on extrait par l'éther, par distillation sur le sodium et rectification.

Lorsqu'on abandonne un mélange d'acide lactique, de benzine et d'acide sulfurique, il se forme une petite quantité d'un hydrocarbure qui paraît être du diphényléthane, l'acide lactique se dédoublant par l'acide sulfurique en acide carbonique, eau et aldéhyde.

Le diphényléthane est un liquide très réfringent, doué d'une odeur agréable, se solidifiant dans un mélange réfrigérant, pour reprendre l'état liquide dès qu'on l'enlève du milieu refroidi.

Il bout à 268-271° (Goldsmiedt), à 268-270° (Radziszewski).

Traité par le bichromate de potassium et l'acide sulfurique, il donne de la benzophénone, laquelle dérive sans doute de l'acide diphényllactique d'abord formé, d'après les expériences de Jena.

Dirigé en vapeurs sur de la pierre chauffée au rouge, il perd deux équivalents d'hydrogène et se transforme en stilbène.

On connaît surtout les dérivés chlorés et bromés, préparés par voie indirecte.

1° *Diphénylchloréthane*, $C^{28}H^{13}Cl$; en atomes,

$$C^{14}H^{13}Cl = CH^2Cl\text{-}CH(C^6H^5)^2.$$

Se prépare en introduisant de l'acide sulfurique dans un mélange de benzine et d'éther dichloré, $C^4H^2Cl^2(C^4H^6O^2)$. (Hepp.)

Liquide qui se décompose par la distillation, ou par l'action de la potasse alcoolique en acide chlorhydrique et en stilbène :

$$C^{28}H^{13}Cl - HCl = C^{28}H^{12}.$$

2° *Diphényltrichloréthane*, $C^{28}H^{11}Cl^3$; en atomes,

$$C^{14}H^{11}Cl^3 = CCl^3.CH(C^6H^5)^2.$$

En agitant deux molécules de benzine avec une molécule de chloral et de l'acide sulfurique en excès (Baeyer).

Petites aiguilles minces, fusibles à 64°, ne pouvant se volatiliser sans décomposition. Chauffées avec une solution alcoolique de potasse, elles perdent une molécule d'acide chlorhydrique et se transforment en diphényléthylène dichloré, $C^{12}H^{4}$ $[C^{12}H^{4}(C^{4}H^{2}Cl^{2}]$. L'amalgame de sodium en élimine lentement le chlore, d'où résulte le diphényléthane.

3° *Dichloro-diphénylchloréthane*, $C^{28}H^{11}Cl^{3}$; en atomes,

$$C^{14}H^{11}Cl^{3} = CH^{2}Cl.CH(C^{6}H^{4}Cl)^{2}.$$

Obtenu en traitant par l'acide sulfurique un mélange d'éther dichloré ou d'acétal dichloré et de chlorobenzine (Hepp).

Liquide qui se décompose à la distillation, avec perte d'acide chlorhydrique et formation de *dichloro-diphényléthylène*,

$$C^{12}H^{5}Cl[C^{12}H^{5}Cl(C^{4}H^{2})]$$

4° *Dichloro-diphényltrichloréthane*, $C^{28}H^{9}Cl^{5}$; en atomes,

$$C^{14}H^{9}Cl^{6} = CCl^{3}\text{-}CH(C^{6}H^{4}Cl)^{2}.$$

Obtenu par Zeidler au moyen de l'acide sulfurique et d'un mélange de chloral anhydre et de chlorobenzine :

$$C^{4}HCl^{3}O^{2} + 2C^{12}H^{5}Cl = H^{2}O^{2} + C^{28}H^{9}Cl^{5}.$$

Petites aiguilles feutrées, fusibles à 105°, dont le dérivé nitré est cristallisable et fusible à 145°. Par la potasse alcoolique, elles perdent une molécule d'acide chlorhydrique et se transforment en dichloro-diphényldichloréthylène.

5° *Diphényltribrométhane*, $(C^{28}H^{11}Br^{3})$; en atomes,

$$C^{14}H^{11}Br^{3} = CBr^{3}.CH(C^{6}H^{5})^{2}.$$

Pour le préparer, on abandonne pendant plusieurs jours un mélange de une molécule de bromal et de deux molécules de benzine avec le double de son volume d'acide sulfurique; on ajoute ensuite de l'eau et l'on fait cristalliser le précipité dans l'alcool absolu (Goldsmiedt).

Il cristallise dans l'éther en prismes monocliques qui fondent à 89°, facilement solubles dans l'éther, le chloroforme, le sulfure de carbone, peu solubles à froid dans l'alcool, l'acide acétique, la benzine.

Avec la potasse alcoolique, il perd une molécule d'acide bromhydrique et se transforme en diphényléthane dibromé, $C^{28}H^{10}Br^{2}$.

6° *Dibromo-diphényltrichlorétane*, $C^{28}H^{9}Cl^{3}Br^{2}$; en atomes,

$$C^{14}H^{9}Cl^{3}Br^{2} = CCl^{3}.CH(C^{6}H^{4}Br)^{2}.$$

On fait digérer une partie de benzine bromée et 2 parties de chloral anhydre avec 4 ou 5 volumes d'acide sulfurique concentré; on agite de temps en temps, tout en maintenant le mélange au bain-marie. Il se dépose peu à peu une masse visqueuse ; lorsqu'elle n'augmente plus, on ajoute beaucoup d'eau, on lave le dépôt huileux qui se sépare et qui ne tarde pas à se prendre en une masse cristalline. On le fait cristalliser dans un mélange bouillant d'alcool et d'éther.

Il cristallise dans l'alcool en aiguilles soyeuses, incolores, parfois en gros

prismes fusibles à 139-141°. Il est insoluble dans la benzine, peu soluble à froid dans l'alcool et dans l'acide acétique; il se dissout à chaud dans l'alcool, l'éther, le chloroforme; mais son meilleur dissolvant est le sulfure de carbone.

Chauffé pendant une dizaine d'heures avec la potasse alcoolique, il perd une molécule d'acide bromhydrique et se transforme en dibromo-diphényl-dichloréthylène, $C^{12}H^5Br[C^{12}H^5Br(C^4H^2Cl^2)]$, corps qui cristallise dans l'alcool en fines aiguilles, et dans le sulfure de carbone en gros cristaux, brillants, fusibles à 119-120°.

Chauffé avec de l'acide nitrique fumant, jusqu'à dissolution complète, il donne un dérivé dinitré, $C^{28}H^7(AzO^4)^2Cl^3Br^2$, qui cristallise en aiguilles jaunes, fusibles à 168-170°. C'est le dinitrodibromo-diphényltrichloréthane, en atomes,

$$C^{14}H^7Cl^3Br^2Az^2O^4 = CCl^3.CH(C^6H^3BrAzO^2)^2.$$

2°

DIBENZYLE.

Formules { Équiv. . . . . . . $C^{28}H^{14} = C^{14}H^6(C^{14}H^8)$
{ Atom. . . . . . . $C^{14}H^{14} = C^6H^5.CH^2.CH^2.C^6H^5.$

Le dibenzyle a été découvert par Cannizzaro et Rossi en faisant réagir le sodium sur le chlorure de benzyle, à une température de 100°. Le métal prend une teinte bleu violet, le liquide jaunit et devient pâteux. On épuise le produit de la réaction par l'éther, on filtre, et, à l'évaporation spontanée, on obtient un liquide huileux, jaunâtre, qui se solidifie au bout de quelque temps; on le purifie par compression, puis par cristallisation dans l'alcool.

Le dibenzyle prend naissance dans un grand nombre de réactions :

Par l'action de la benzine sur le chlorure d'éthylène, en présence du chlorure d'aluminium (Silva) :

$$2C^{12}H^6 + C^4H^4Cl^2 = 2HCl = C^{28}H^{14};$$

Au moyen du trichlorure de phosphore chauffé avec le toluène (Michaelis et Lange), ou avec le chlorure de bore et l'acide benzylique (Councler);

Dans l'électrolyse du phénylacétate de potassium en solution alcaline (Slawik);

Par la distillation sèche de la benzoïne (Zinin), ou par celle des acides dibenzylcarboniques avec la chaux (Franchimont), mais dans ce dernier cas, il se forme en même temps du stilbène [1]. On obtient le même mélange au moyen de la désoxybenzoïne et de l'acide iodhydrique, à la température de 190° (Limpricht et Schwanert), tandis que la benzoïne ne fournit que du dibenzyle (Goldenberg).

Enfin, par la réduction de la benzophénone au moyen de la poudre de zinc (Barbier).

D'après Aronheim, l'amalgame de sodium à 1 0/0 réagit vers 110° sur le chlorure de benzyle, en donnant un carbure qui est probablement identique avec le dibenzyle.

Le dibenzyle peut être considéré comme de l'hydrure d'éthylène diphénylé : il est au stilbène (diphényléthylène) ce que l'hydrure d'éthylène est à l'éthylène.

1. Société chimique, t. XIX, p. 108.

D'ailleurs, traité par l'acide iodhydrique, le stilbène fixe directement de l'hydrogène pour se transformer en dibenzyle (Limpricht et Schwanert) :

$$C^4H^2(C^{12}H^5)^2 + H^2 = C^4H^4(C^{12}H^5)^2.$$

Il cristallise dans l'éther en cristaux monocliniques (Barth); dans l'alcool, sous forme d'aiguilles; de lames ou de prismes accolés, dans le mélange éthéro-alcoolique.

Il fond à 51°,2-52°,5 et bout à 284° (Cannizzaro et Rossi). Il est peu soluble dans l'alcool, facilement soluble dans l'éther et le sulfure de carbone.

Chauffé au rouge sombre, en vase clos, il fournit du toluène et du stilbène (Barbier) :

$$2C^{28}H^{14} = C^{28}H^{12} + 2\ C^{14}H^8.$$

Au rouge, d'après Græbe, il y a formation de phénanthrène et de stilbène; ce qui s'explique, puisque le stilbène, à cette haute température, se dédouble à son tour en toluène et en phénanthrène :

$$3C^{28}H^{12} = 2C^{28}H^{10} + 2C^{14}H^8.$$

Chauffé avec de l'oxyde de plomb ou du soufre, il se transforme en stilbène, par perte de 2 équivalents d'hydrogène (Behr et Van Dorp; Radziszewski). Il en est de même lorsque l'on dirige un courant de chlore, à chaud, dans du dibenzyle, ou en remplaçant le chlore par l'acide chlorhydrique et le chlorate de potassium.

Toutefois, lorsqu'on amène du chlore dans du dibenzyle, préalablement fondu et additionné de 1 % d'iode, on obtient un dérivé chloré, le para-dichlorobenzyle, tandis que le gaz ne donne que du stilbène si les deux corps sont simplement mélangés et finement pulvérisés (Kade). En épuisant, dans le premier cas, l'action du chlore, on obtient finalement de la benzine perchlorée, $C^{12}Cl^6$, et du sesquichlorure de carbone, C^4Cl^6 (Merz et Weith).

Avec le brome, on obtient des résultats analogues : en présence de l'eau, on a des produits de substitution, tandis que le brome sec ne fournit que du stilbène et que ses dissolutions éthérées engendrent des produits d'addition.

Le dibenzyle est très stable. Il n'est oxydé ni par l'acide nitrique, ni par l'acide chromique. Cependant, avec un mélange d'acide chromique et d'acide acétique, il se change lentement en acide benzoïque, tandis que le dichromate de potassium et l'acide sulfurique le transforment en acide parachlorobenzoïque (Kade).

Voici l'énumération de ses principaux dérivés.

Dérivés chlorés.

1° *Dibenzyle dichloré*, $C^{28}H^{12}Cl^2$; en atomes,

$$C^{14}H^{12}Cl^2 = C^6H^4Cl.CH^2.CH^2.C^6H^4Cl.$$

Obtenu en dirigeant du chlore sur du dibenzyle préalablement pulvérisé avec 0,7 % d'iode et refroidi.

Cristallise dans l'alcool en petits feuillets brillants, fusibles à 112°, facilement solubles à chaud dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, etc.

Il distille sans altération et donne à l'oxydation de l'acide parachlorobenzoïque.

2° *Chlorure de stilbène.*

Le corps précédent possède un isomère; le chlorure de stilbène, en atomes,

$$C^{14}H^{12}Cl^2 = C^6H^5.CHCl.CHCl.C^6H^5,$$

qui se forme lorsque l'on attaque l'hydrobenzoïne par le perchlorure de phosphore. On obtient même dans ce cas deux isomères, α et β (Zincke), tandis que l'isohydrobenzoïne ne donne avec le même réactif que la variété α (Ammam, Zincke).

Par l'action du perchlorure de phosphore sur l'une ou l'autre de ces deux benzoïnes, on n'obtient également que l'isomère α. D'ailleurs, d'après Laurent, le chlore peut s'unir directement au stilbène pour former deux chlorures isomériques.

Le *chlorure* α cristallise dans l'alcool en longues aiguilles; dans le toluène, en gros cristaux prismatiques, solubles dans l'éther et le chloroforme.

Il fond à 191-193° et se sublime sans décomposition.

Chauffé à plusieurs reprises, vers 200°, son point de fusion l'abaisse au voisinage de 160°, mais par cristallisation, il remonte à 192°, tandis qu'il reste du β-chlorure dans le dissolvant.

Avec la potasse alcoolique, il perd deux molécules d'acide chlorhydrique et donne un carbure $C^{28}H^{10}$.

Traité par l'acétate d'argent, il engendre un éther que la potasse saponifie avec formation d'isohydrobenzoïne et d'un peu d'hydrobenzoïne; avec l'azotate d'argent, ce dernier corps se forme de préférence.

Le *chlorure* β cristallise en tables épaisses, possédant une odeur agréable, sublimables sans décomposition, facilement solubles dans l'éther, le chloroforme, etc.

Il fond à 93-94°. Chauffé vers 200°, il se transforme partiellement en α-chlorure que l'on peut isoler par cristallisation. Il se comporte, d'ailleurs, vis-à-vis des sels d'argent, comme son isomère.

3° *Chlorure de stilbène chloré*, $C^{28}H^{11}Cl^3$; en atomes, $C^{14}H^{11}Cl^3$.

Obtenu par Laurent en attaquant le stilbène par le chlore.

Cristaux fusibles à 85°, auxquels la potasse alcoolique enlève du chlore à l'état de chlorure de potassium.

4° *Tétra-dichlorobenzyle*, $C^{28}H^{10}Cl^4$; en atomes, $(C^6H^5-CCl^2)^2$.

Dérivés bromés.

1° *Bromure de dibenzyle*, $C^{28}H^{14}Br^2$; en atomes, $C^{14}H^{14}Br^2$.

Se forme lorsque l'on ajoute du brome à une solution de dibenzyle dans l'éther anhydre (Michaelson, Lippmann).

Petites aiguilles qui se carbonisent vers 200, sans entrer en fusion.

Chauffé avec de la potasse alcoolique, il perd une molécule d'acide bromhydrique et se transforme en dérivé monobromé, $C^{28}H^{13}Br$ (Fittig).

2° *Dibenzyle monobromé*, $C^{28}H^{13}Br$; en atomes,

$$C^{14}H^{13}Br = C^6H^4Br-CH^2-CH^2-C^6H^5.$$

Pour le préparer, on attaque le dibenzyle, en présence de l'eau, par une quantité calculée de brome; le produit de la réaction est repris par l'alcool bouillant. Par

le refroidissement, le dérivé dibromé, qui se forme simultanément, cristallise le premier, tandis que le corps cherché reste en solution (Fittig, Stelling).

C'est un liquide qui peut cristalliser au-dessous de zéro. Il est très stable, car il n'est pas attaqué par la potasse alcoolique et il ne se décompose qu'au delà de 320° ; sa densité à 9° est égale à 1,318.

Il possède un isomère, le *diphénylbrométhane*, en atomes,

$$C^6H^5 - CHBr - CH^2 - C^6H^5,$$

qui paraît se former par l'action du brome sec sur le dibenzyle ; car en chauffant à 170° le produit brut de la réaction, avec la potasse alcoolique, il se forme du stilbène (Marquardt).

3° *Dibenzyle dibromé*, $C^{28}H^{12}Br^2$; en atomes,

$$C^6H^4Br - CH^2 - CH^2 - C^6H^4Br.$$

Ce corps, qui prend naissance en même temps que le dérivé monobromé, cristallise dans l'alcool en prismes fusibles à 114-115° (Fittig, Stelling), à peine solubles dans l'alcool et dans la benzine, peu solubles dans l'alcool, même à chaud.

Il est très stable, car il n'est pas attaqué à 140° par la potasse alcoolique. L'acide chromique le transforme en acide parabromobenzoïque (Leppert).

4° *Bromure de stilbène*. — Le dérivé dibromé possède un isomère, le bromure de stilbène, en atomes,

$$C^6H^5 - CHBr - CHBr - C^6H^5,$$

que l'on obtient par l'union directe du brome avec le stilbène (Laurent, Limpricht et Schwanert), et aussi en attaquant le dibenzyle par le brome sec (Marquardt), ou l'hydro et l'isohydrobenzoïne par le perchlorure de phosphore (Zincke).

Pour préparer ce bromure, on dissout une molécule de brome dans une solution éthérée de stilbène, refroidie au voisinage de zéro ; on sépare le précipité, qu'on lave à l'éther froid.

Il cristallise en petites aiguilles soyeuses, fusibles à 237°, peu solubles dans l'alcool absolu bouillant, le sulfure de carbone et l'éther, un peu plus solubles dans le xylène bouillant.

A la distillation, il perd du brome, de l'acide bromhydrique, ce qui fournit du stilbène et du stilbène monobromé ; la potasse alcoolique donne d'abord ce dernier corps, puis du tolane, $C^{28}H^{10}$.

Traité par l'acétate ou le benzoate d'argent, il engendre à la fois des éthers, d'hydro et d'isohydrobenzoïne.

Saponifié par l'eau, à la température de 170°, il perd tout son brome, conformément à l'équation suivante :

$$3C^{28}H^{12}Br^2 + 2H^2O^2 = 2C^{14}H^{12} + C^{28}H^{10}O^2 + 6HBr.$$

Avec l'acétate de potassium, en soluté alcoolique, vers 150-160°, on obtient un mélange de stilbène et de stilbène bromé (Zincke).

5° *Dibenzyle tribromé*, $C^{28}H^{11}Br^3$.

Préparé par Stelling et Fittig en attaquant le stilbène par le brome, en présence de l'eau.

Petits cristaux peu solubles dans l'alcool bouillant, se décomposant vers 170°, sans entrer en fusion.

D'après Marquardt, on isole un corps répondant à cette formule en traitant à sec le dibenzyle par le brome. Il fond à 207-211° et est attaqué à 170° par la potasse alcoolique.

6° *Bromure de stilbène bromé*, $C^{28}H^{11}Br^{3}$; en atomes,

$$C^6H^5 - CBr^2 - CHBr - C^6H^5.$$

Obtenu par Limpricht et Schwanert en ajoutant du brome dans une solution éthérée de stilbène monobromé.

Il cristallise dans l'alcool en aiguilles fusibles vers 100°, se décompose à une température plus élevée en tolane et en bromure de tolane, $C^{28}H^{10}Br^2$. Il est facilement soluble dans l'éther et l'alcool bouillant.

Chauffé à 140° avec un soluté alcoolique de soude, il perd tout son brome et se transforme en tolane.

7° *Dibenzyle hexabromé*, $C^{28}H^8Br^6$.

Se forme lorsqu'on attaque le dibenzyle par le brome en excès, en présence de l'eau (Fittig et Stelling).

Cristallise dans la benzine en petits prismes à peine solubles dans l'alcool.

Dérivés nitrés.

On connaît deux dérivés nitrés isomères, le para et l'isodibenzyle dinitrés, ainsi qu'un dérivé bromonitré, le dibenzyle dibromo-dinitré.

1° *Para-dinitro-dibenzyle*, $C^{28}H^{12}(AzO^4)^2$; en atomes,

$$[C^6H^4(AzO^2) - CH^2]^2.$$

Il prend naissance, en même temps que son isomère, lorsqu'on dissout le dibenzyle dans l'acide azotique fumant. En reprenant le produit de la réaction par l'alcool bouillant, il se dépose d'abord, tandis que son isomère, plus soluble, reste dans les eaux mères.

Il cristallise en longues aiguilles déliées, jaunâtres, fusibles à 166-167° (Fittig), à 178° (Leppert), à peine solubles dans l'eau froide, un peu solubles dans l'éther, la benzine et le chloroforme.

Oxydé par l'acide chromique, en solution acétique, il se transforme en acide para-nitrobenzoïque (Leppert).

Réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique concentré, il engendre un dérivé diamidé, le diamido-dibenzyle, corps qui cristallise en magnifiques écailles, fusibles à 132°, solubles dans l'eau bouillante, très solubles dans l'alcool.

2° *Isodinitro-dibenzyle*. — Se prépare en dissolvant le dibenzyle dans de l'acide azotique d'une densité de 1,52. On sépare le précipité formé par l'isomère précédent; le liquide filtré est ensuite étendu d'eau, laquelle précipite le dérivé isonitré.

Il se présente sous forme de petites aiguilles capillaires, fusibles à 74-75°, plus solubles dans l'alcool que son isomère.

La solution acétique est facilement oxydée, avec formation d'une petite quantité d'acide para-nitrobenzoïque, ce qui indique la présence d'un peu de la variété para.

Par réduction, il donne une base peu stable, difficile à purifier.

3° *Dibenzyle dibromo-dinitré*, $C^{28}H^{10}Br^2(AzO^4)^2$; en atomes,

$$C^{14}H^{10}Br^2(AzO^2)^2.$$

On dissout à chaud dans l'acide azotique le para-dibromodibenzyle (Fittig, Stelling).

Il cristallise dans la benzine en cristaux aplatis, fusibles à 204-205°, à peine solubles dans l'alcool bouillant, un peu mieux dans la benzine, surtout à chaud.

Dérivés sulfuriques.

Le dibenzyle fondu, traité par le double de son poids d'acide sulfurique, donne naissance à un acide sulfoné, l'acide dibenzylo-disulfurique,

$$C^{28}H^{14}(S^2O^6)^2.$$

On étend le soluté avec de l'eau et on neutralise avec de la potasse. L'acide pur, obtenu par la décomposition du sel plombique, et par évaporation dans le vide, se présente sous la forme de grandes lames, inaltérables à l'air, renfermant 5 molécules d'eau de cristallisation.

Son sel potassique, qui cristallise en lames argentées très solubles dans l'eau, fondu à une température aussi basse que possible, avec de la potasse caustique, donne naissance à de l'acide oxydibenzylo-sulfurique, $C^{28}H^{14}S^2O^8$, en atomes,

$$C^{14}H^{12}(OH)(SO^3H).$$

Lamelles blanches, solubles dans l'eau bouillante, à peine solubles dans l'eau froide.

A une température plus élevée, tout l'acide sulfurique est éliminé en on obtient successivement du *dioxy-dibenzyle*, puis, en dernier lieu, de l'acide paraoxybenzoïque (Kade).

Le *dioxy-dibenzyle*, $C^{28}H^{14}O^4$; en atomes,

$$C^6H^4,OH - CH^2 - CH^2 - C^6H^4,OH,$$

constitue des aiguilles fines, sublimables, fusibles à 185°.

L'*acide dibenzylo-tétrasulfurique*, $C^{28}H^{14}(S^2O^6)^4$, en atomes,

$$C^{14}H^{10}(SO^3H)^4,$$

se produit en petite quantité dans la préparation du dérivé disulfurique.

Par l'évaporation de la solution potassique, son sel se dépose en petites masses fortement adhérentes aux parois du vase ; on le lave à l'eau, pour enlever le dibenzylosulfate qui l'accompagne. Il est moins soluble que ce dernier (Kade).

3°

DITOLYLE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{28}H^{14}$
Atom. . . . . $C^{14}H^{14} = \begin{cases} C^6H^4-CH^3 \\ C^6H^4-CH^3. \end{cases}$

Il existe sous deux formes isomériques, l'une liquide, l'autre solide.

1° *Ortho-ditolyle* (?). — Obtenu par Fittig en traitant le bromotoluène liquide (ortho-bromotoluène) par le sodium.

Il bout à 270°; sa densité à 10°,5 est égale à 0,9945.

En traitant le para-bromotoluène solide bien pur par le sodium, Zincke a obtenu une certaine quantité d'un ditolyle liquide, bouillant à 283-288°, et Luigini un produit analogue bouillant à 277-283° seulement.

Camelley, qui a répété cette expérience, a pu séparer, par distillation fractionnée, deux produits distillant à 270-280° et à 280-290°. Il a reproduit le premier en dirigeant des vapeurs de toluène et de benzine à travers un tube chauffé au rouge. Ces ditolyles liquides donnent finalement, par oxydation, de l'acide téréphtalique.

2° *Para-ditolyle.* — Pour le préparer, Zincke fait réagir le sodium sur du bromotoluène solide, dissous dans l'éther anhydre. Il faut refroidir le mélange, afin d'empêcher la réaction de devenir trop énergique; car il tend à se dégager de l'hydrogène, avec régénération de toluène, circonstance qui se présente du reste, même lorsque l'on opère dans un mélange réfrigérant. On dissout le produit de la réaction dans l'éther, puis on chasse le dissolvant, ainsi que le toluène formé. Le résidu sirupeux est repris par un peu d'éther et par de l'alcool; à l'évaporation spontanée, il se sépare un corps jaune, peu soluble dans l'alcool, très soluble dans l'éther, que l'on rejette. Le liquide filtré, débarrassé de l'alcool qu'il renferme, est enfin soumis à la distillation : il passe dans le récipient un liquide qui se solidifie en partie par le refroidissement.

Cette partie solide, purifiée par cristallisation dans l'éther, se présente sous la forme de beaux cristaux, fusibles à 121°, très analogues à ceux du stilbène.

Ces cristaux, souvent maclés, appartiennent au système clinorhombique, tandis que le stilbène cristallise en tables rhomboïdales volumineuses (Laurent). D'ailleurs, leur analyse conduit à la formule $C^{28}H^{14}$.

Le para-ditolyle peut distiller sans décomposition. Oxydé par l'acide chromique, en solution acétique, il donne successivement les acides $C^{28}H^{12}O^4$ et $C^{28}H^{10}O^8$.

La partie liquide, qui l'accompagne, présente la même composition, passe de 283 à 288° et ne paraît pas identique avec le ditolyle liquide bouillant à 272°.

4°

Benzyltoluène.

Formules { Équiv. . . . . $C^{28}H^{14}$
Atom. . . . . $C^{14}H^{14} = C^6H^5 - CH^2 - C^6H^4 - CH^3$.

On admet qu'il existe sous trois formes isomériques appartenant aux séries *ortho*, *méta* et *para*.

1° *Ortho-benzyltoluène.* — Ce corps n'a pas encore été obtenu avec certitude. Son existence a été conclue des produits obtenus dans l'oxydation du benzyltoluène brut, celui-ci fournissant non seulement de l'acide para-benzylbenzoïque, mais encore de l'acide ortho-benzylbenzoïque (Plascuda, Zincke).

Ce benzyltoluène brut paraît susceptible d'engendrer par l'acide nitrique, en même temps que des para-dérivés, un dérivé dinitré cristallisant en petites aiguilles, fusibles vers 100°.

En traitant un mélange de benzine et de chlorure de tolyle par la poudre de zinc, Barbier a obtenu un benzyltoluène bouillant à 285-286°, ayant pour densité 1,01 à zéro et fournissant, dans un tube incandescent, de l'anthracène mêlé à un peu de phénanthrène, de benzine et de xylène.

2° *Méta-benzyltoluène.* — Corps que Rilliet et Ador ont isolé par l'action de l'acide iodhydrique et du phosphore sur la méta-phényltolylacétone, $C^{28}H^{12}O^2$.

Liquide bouillant à 268-269°5.

3° *Para-benzyltoluène.* — Il se produit, en même temps qu'une petite quantité du premier isomère, d'anthracène et d'un carbure $C^{42}H^{30}$, lorsqu'on chauffe 100 p. de chlorure de benzyle avec 72 p. de toluène et 25 à 30 p. de poudre de zinc (Zincke). Il se forme encore lorsque l'on attaque par le même métal la para-phényltolylacétone (Behr, Dorp), ou encore en chauffant à 250° du toluène avec de l'iode, ou plus simplement encore, à 190°, du chlorure de benzyle avec de l'eau.

Dans toutes ces réactions, il est accompagné de l'un au moins de ses isomères.

Il bout à 279-280°, à 285-286° (Fittig) ; sa densité à 17,5 est égale à 0,995.

Oxydé par l'acide chromique, il donne de la phényltolylacétone (méthylbenzophénone) ; par l'acide azotique étendu, de l'acide benzylbenzoïque. Il traverse un tube incandescent sans fournir d'anthracène.

Parmi ses dérivés, on a signalé :

Le *benzyltoluène pentachloré*, $C^{28}H^9Cl^5$; en atomes,

$$C^6H^5 - CCl^2 - C^6H^4 - CCl^3,$$

dérivé de la méthylbenzophénone.

Le *dinitro-benzyltoluène*, $C^{28}A^{12}(AzO^4)^2$; en atomes,

$$(AzO^2)C^6H^4 - CH^2 - C^6H^3(AzO^2) - CH^3,$$

qui se prépare au moyen du carbure et de l'acide azotique d'une densité de 1,5.

Il cristallise dans l'alcool en aiguilles fines ou en prismes, fusibles à 137°, peu solubles dans l'éther, facilement solubles au contraire dans la benzine et dans le

chloroforme. Oxydé par l'acide chromique, en soluté acétique, il donne la paraphényltolyacétone dinitrée, puis de l'acide dinitro-benzylbenzoïque et de l'acide para-nitrobenzoïque.

Réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique, il engendre un dérivé diamidé, $C^{28}H^{12}(AzH^2)^2$, poudre cristalline soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Le *tétranitro-benzyltoluène*, $C^{28}H^{10}(AzO^4)^4$.

Obtenu en nitrant le carbure par le mélange azoto-sulfurique.

Cristallise dans la benzine ou dans le chloroforme en petits prismes fondant à 160-161°, peu solubles dans l'éther, la benzine, le chloroforme.

Enfin, l'acide sulfurique fumant engendre avec le benzyltoluène deux dérivés sulfuriques.

L'un d'eux forme un sel de potasse soluble dans l'eau, à peine soluble dans l'alcool, ce qui permet d'effectuer sa purification. Il cristallise en aiguilles incolores, fusibles à 38°, solubles à la fois dans l'eau, l'alcool et l'éther.

IV

CARBURES $C^{30}H^{16}$.

Plusieurs carbures répondent à cette formule. On va les indiquer sommairement.

1°

ÉTHYLBENZYLTOLUÈNE

Formules { Équiv. . . . . $C^{30}H^{16}$
{ Atom. . . . . $C^{15}H^{16} = C^6H^5\text{-}C^2H^4\text{-}C^6H^4\text{-}CH^3$

Syn. : *Phénytolyléthane (para)*.

En chauffant avec la poudre de zinc un mélange de toluène et de bromure d'éthylbenzol, $C^{16}H^9Br$.

Liquide bouillant à 278-280°, ayant pour densité, 0,98, donnant à l'oxydation de l'acide para-benzylbenzoïque.

2°

DIBENZYLMÉTHANE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{30}H^{16}$
{ Atom. . . . . $C^{15}H^{16} = (C^6H^5\text{-}CH^2)^2\text{-}CH^2$.

S'obtient en chauffant à 180° la dibenzylacétone avec de l'acide iodhydrique bouillant à 127°.

Liquide qui bout à 290-300° et qui ne se solidifie pas dans un mélange réfrigérant.

Un corps analogue ou identique a été préparé par Merz et Weith en décomposant par la chaux sodée du dibenzylacétate de baryum. Il entre en ébullition au delà de 300° et donne avec l'acide nitrique fumant un dérivé dinitré.

3°

DITOLYLMÉTHANE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{30}H^{16}$
{ Atom. . . . . $C^{15}H^{16} = CH^2[C^6H^4 - CH^3]^2$.

S'obtient comme le diphénylméthane, en faisant réagir l'acide sulfurique sur un mélange de méthylal, de toluène et d'acide acétique (Weiler), ou en chauffant la diméthylbenzophénone avec de l'acide iodhydrique et du phosphore (Ador et Rilliet).

Pour le préparer, d'après le premier procédé, on chauffe 25 p. de méthylal, 75 p. de toluène et 300 p. d'acide acétique anhydre; on ajoute un mélange à volumes égaux d'acide sulfurique et d'acide acétique anhydre, jusqu'à ce que la plus grande partie du toluène se soit séparée. Après 12 heures de contact, on ajoute peu à peu 900 p. d'acide sulfurique et 300 p. d'acide acétique anhydre; on laisse reposer pendant 24 heures, on précipite alors par l'eau et on enlève le carbure au moyen de l'éther.

Il se présente sous la forme de longs prismes minces, fusibles à 22-23°, bouillant à 286°, insolubles dans l'éther, ne se combinant pas à l'acide picrique.

Il se dissout lentement dans l'acide sulfurique en donnant un acide sulfoconjugué. Dirigé à travers un tube incandescent, il fournit du méthylanthracène, $C^{30}H^{12}$.

L'acide chromique le change en diméthylbenzophénone; en acide toluylbenzoïque, $C^{30}H^{12}O^6$, et, finalement, en acide benzophénone dicarbonique, $C^{30}H^{10}O^{10}$.

Le *dichloro-ditolylméthane*, $C^{30}H^{14}Cl^2$; en atomes,

$$CH^2(C^6H^4 - CH^2Cl)^2,$$

prend naissance lorsque l'on attaque, à basse température, 10 p. de chlorure de benzyle par 3 p. de méthylal et 25 p. d'acide sulfurique.

Il cristallise dans le chloroforme en petits feuillets qui fondent à 106-108°, très solubles dans le chloroforme, l'acétone et l'alcool méthylique, pouvant distiller sans décomposition.

Le *dibromo-ditolylméthane*, $C^{30}H^{14}Br^2$, a été obtenu par Weiler en traitant le carbure par le brome, à la température ordinaire.

Il cristallise dans l'alcool en longues aiguilles, fusibles à 115°, solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, l'acétone, etc.

Il n'est pas attaqué par une solution alcoolique de potasse.

Le *dinitro-ditolylméthane*, $C^{30}H^{14}(AzO^4)^2$, se prépare à froid au moyen de l'acide nitrique fumant.

Cristaux incolores, fusibles à 164°, solubles dans l'alcool absolu, l'acétone et la benzine, peu solubles dans l'éther.

4°

BENZYLE-PARATOLYLMÉTHANE.

Formules { Equiv. . . . . $C^{30}H^{16}$
Atom. . . . . $C^{15}H^{16} = C^6H^5 - CH^2 - CH^2 - C^6H^4 - CH^3$.

En chauffant la benzyle-paratolylacétone, $C^{30}H^{16}O^2$, avec l'acide iodhydrique et du phospore à la température de 160-170°.

Liquide huileux qui finit par se solidifier en feuillets fusibles à 27°, bouillant à 286°, facilement solubles dans l'alcool et dans l'éther, très solubles dans le chloroforme et la benzine.

5°

DIMÉTHYLE-DIPHÉNYLMÉTHANE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{30}H^{16}$
Atom. . . . . $C^{15}H^{16} = (CH^3)^2 - C(C^6H^5)^2$.

Observé par Silva dans l'action du méthylchloracétal ou du β-chloropropylène sur la benzine, en présence du chlorure d'aluminium.

Liquide bouillant à 281-282°.

6°

BENZYLISOXYLÈNE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{30}H^{16}$
Atom . . . . $C^{15}H^{16} = C^6H^5 - CH^2 - C^6H^3(CH^3)^2$.

En attaquant par le zinc ou le cuivre un mélange de chlorure de benzyle et d'isoxylène (Zincke).

Liquide bouillant à 295-296°, donnant par oxydation de l'acide benzoyl-isophtalique, $C^{30}H^{10}O^{10}$, corps qui fond à 278-280°.

Il possède un isomère, le *benzyle-paraxylène*, que l'on prépare de la même manière, en remplaçant l'isoxylène par le paraxylène (Zincke) :

$$C^6H^5 - CH^2 - C^6H^3(CH^3)^2,$$

liquide bouillant à 293,5-294°,5.

7°

BENZYLÉTHYLBENZINE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{30}H^{16}$
Atom. . . . . $C^{15}H^{16} = C^6H^5 - CH^2 - C^6H^4 - C^2H^5$.

Pour le préparer, Walker conseille de chauffer, au réfrigérant ascendant, avec la poudre de zinc, un mélange formé de 50 p. d'éthylbenzine et 60 p. de chlorure de

benzyle. Le produit distillé est traité de nouveau par le zinc et le chlorure de benzyle; après 3 ou 4 traitements semblables, on procède à des distillations fractionnées,

Liquide incolore, soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme, bouillant à 294-295°, ayant pour densité 0,985 à 18°,9.

Soumis à l'oxydation, il donne de l'acide para-benzylbenzoïque, $C^{28}H^{10}O^{6}$, ainsi qu'une acétone fusible à 120°, cristallisant dans l'éther en prismes rhombiques (Radziszewski).

8°

DIPHÉNYLPROPANE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{30}H^{16}$
Atom. . . . . $C^{15}H^{16} = CH^{3}\text{-}CH(C^{6}H^{5})\text{-}CH^{2}(C^{6}H^{5})$.

On a signalé deux corps répondant à cette formule :

Le premier s'obtient par l'action du chlorure d'aluminium sur un mélange de benzine et de chlorure de propylène (Silva). Le chlorure d'allyle en donne également dans les mêmes conditions, alors qu'il devrait se former, d'après la théorie, de l'allylbenzine.

Liquide dichroïque, bouillant à 277-279°, ayant pour densité 0,9956 à zéro, et 0,9205 à 100°.

Le second ($CH^{3}\text{-}C(C^{6}H^{5})^{2}\text{-}CH^{3}$) s'observe dans l'attaque du chlorure d'aluminium sur un mélange de benzine et de méthylchloracétol.

Liquide bouillant vers 281° [1].

D'après Silva, il se forme en outre, dans cette réaction, un produit cristallisé bouillant vers 304°, ainsi qu'un hydrocarbure qui paraît être un cumène. M. Friedel explique la production de ce dernier corps par la perte d'un groupe phénylène sous l'influence du chlorure d'aluminium :

$$\begin{matrix} CH^{3} \\ C < \begin{matrix} C^{6}H^{5} \\ C^{6}H^{5} \end{matrix} \\ CH^{3} \end{matrix} - C^{6}H^{4} = \begin{matrix} CH^{3} \\ CH(C^{6}H^{5}) \\ CH^{3} \end{matrix}$$

V

CARBURES $C^{32}H^{18}$.

1°

DITOLYLÉTHANE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{32}H^{18}$
Atom. . . . . $C^{16}H^{18} = CH^{3}\text{-}CH(C^{6}H^{4}\text{-}CH^{3})^{2}$.

S'obtient comme le diphényléthane, en faisant réagir l'acide sulfurique sur un mélange de paraldéhyde et de toluène (Fischer).

1. *Bull. Soc. chimique*, t. XXXIV, p. 694.

Liquide incolore, aromatique, réfractant fortement la lumière, ne se solidifiant pas à —20°, bouillant à 297-298°.

Ses vapeurs donnent de l'anthracène en passant à travers un tube incandescent.

L'acide chromique le change en diméthylphénylacétone, $C^{30}H^{14}O^{2}$, et en acide toluybenzoïque, $C^{30}H^{12}O^{6}$.

Voici quelques-uns de ses dérivés :

1° Le *ditolylchloréthane*, $C^{32}H^{17}Cl$; en atomes,

$$C^{16}H^{17}Cl = CH^{2}Cl - CH(C^{6}H^{4} - CH^{3})^{2},$$

qui se forme au moyen de l'éther dichloré, du toluène et de l'acide sulfurique (Hepp).

Au contact de la potasse alcoolique, il perd à chaud une molécule d'acide chlorhydrique et se transforme en ditolyléthylène, $C^{32}H^{16}$.

2° Le *ditolyltrichloréthane*, $C^{32}H^{15}Cl^{3}$; en atomes,

$$C^{16}H^{15}Cl^{3} = CCl^{3} - CH\ (C^{6}H^{4} - CH^{3})^{2},$$

obtenu par Fischer en remplaçant la paraldéhyde par le chloral.

A cet effet, on ajoute peu à peu de l'acide sulfurique concentré dans un mélange de une molécule de chloral anhydre et de deux molécules de toluène ; on agite vivement. Il y a élévation de température et le produit devient rouge brun. On continue l'affusion de l'acide, en ayant soin de refroidir, jusqu'à ce que la masse soit devenue pâteuse, et on abandonne le tout à lui-même pendant 24 heures. On lave alors le produit à grande eau, on l'épuise par l'eau bouillante, on le dissout dans l'alcool éthéré, et on décolore au besoin par le noir animal [1].

Il cristallise en beaux cristaux, fusibles à 89° et se décomposant à une température plus élevée. Il est soluble dans 2 parties d'éther et dans 40 parties d'alcool.

La potasse alcoolique lui enlève une molécule d'acide chlorhydrique et le convertit en *ditolyldichloréthylène*, $C^{32}H^{14}Cl^{2}$, corps qui cristallise en aiguilles brillantes, fusibles à 92°.

Un mélange de bichromate de potassium et d'acide sulfurique le transforme lentement à l'ébullition en acide tolyle trichloréthane-phényl-carboxylique,

$$C^{32}H^{15}Cl^{3}O^{4},$$

corps qui cristallise en petits cristaux tabulaires, fusibles à 173-174°, solubles dans l'alcool et dans l'acide acétique.

Chauffé à 100° avec de l'acide nitrique fumant, jusqu'à dissolution, le ditolyltrichloréthane fournit un *dérivé dinitré*,

$$C^{32}H^{13}(AzO^{4})^{2}Cl^{3},$$

le *dinitro-ditolyltrichloréthane*, qui cristallise en prismes courts, légèrement jaunâtres, fusibles à 121-122°.

Avec le brome, en solution sulfocarbonique, on obtient un dérivé dibromé, le *dibromo-ditolyltrichloréthane*,

$$C^{32}H^{13}Br^{2}Cl^{3},$$

1. *Bull. de la Société chimique*, t. XXIII, p. 365.

sous forme de belles lames irisées, fusibles à 148°, susceptibles de perdre une molécule d'acide chlorhydrique par la potasse alcoolique.

En chauffant un mélange de 3 parties de bromure d'éthylène avec 15 parties de toluène et 1 partie de chlorure d'aluminium, on obtient un ditolyléthane liquide, bouillant à 297-300°. Ce corps, oxydé par l'acide chromique, fournit un mélange d'acides iso et téréphtaliques (Friedel et Balsohn).

2°

DIPHÉNYLBUTYLÈNE.

Formules { Équiv. . . . . . . $C^{32}H^{18}$
Atom . . . . $C^{16}H^{18} = C^{3}H^{7} - CH(C^{6}H^{5})^{2}$.

A 4 parties de benzine et 3 parties de butylchloral, on ajoute un volume triple formé de parties égales d'acide sulfurique ordinaire et d'acide fumant ; on laisse reposer le tout pendant 24 heures, puis on ajoute de l'eau. On obtient ainsi un dérivé trichloré qui cristallise dans l'alcool éthéré en longs prismes monocliniques, fusibles à 80°, solubles à 25° dans 2 parties d'éther et dans 48 parties d'alcool absolu, facilement solubles à chaud dans l'alcool, l'acétone, le sulfure de carbone, la benzine, le chloroforme.

Ce corps a pour formule, $C^{32}H^{15}Cl^{3}$; en atomes,

$$C^{3}H^{4}Cl^{3} - CH(C^{6}H^{5})^{2}.$$

Traité par l'acide nitrique fumant, il fournit un *dérivé dinitré*, que l'alcool bouillant abandonne en petites feuilles jaunes, peu solubles dans l'alcool froid, solubles dans l'éther, la benzine, le chloroforme.

Avec l'acide sulfurique fumant, il engendre un acide sulfoconjugué dont le sel de baryum est soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool (Hepp).

3°

DIXYLYLE.

Formules { Équiv. . . . . . . $C^{32}H^{18}$
Atom . . . . $C^{16}H^{18} = C(CH^{3})^{2} - C^{6}H^{3} - C^{6}H^{3}(CH^{3})^{2}$.

Se forme dans l'attaque du xylène bromé par le sodium (Fittig), liquide bouillant à 290-295°.

4°

DIMÉTHYLDIBENZYLE.

Formules { Équiv. . . . . . . $C^{32}H^{18}$
Atom . . . . $C^{16}H^{18} = CH^{3} - C^{6}H^{4} - CH^{2} - CH^{2} - C^{6}H^{4} - CH^{3}$.

En attaquant par le sodium le chlorure de xylyle, $C^{16}H^{9}Cl$.

Huile épaisse, bouillant à 296°, donnant avec le brome un *dérivé dibromé* $C^{32}H^{16}Br^2$ (Voelrath).

5°

Para-éthyldibenzyle.

Formules { Équiv. . . . . . . $C^{32}H^{18}$
Atom . . . . $C^{16}H^{18} = C^6H^5 - CH^2 - CH^2 - C^6H^4.C^2H^5$.

Obtenu par Sœllscher en traitant par l'acide iodhydrique et le phosphore, à 190-200°, l'*éthyldésoxybenzoïne*, $C^{32}H^{16}O^2$.

Liquide doué d'une fluorescence bleue et bouillant à 293-295° [1].

6°

DIMÉTHYLE-DIPHÉNYLÉTHANE.

Formules { Équiv. . . . . . . $C^{32}H^{18}$
Atom. . . . . . . $C^{16}H^{18}$ { $CH^3 - CH - C^6H^5$ / $CH^3 - CH - C^6H^5$.

En faisant réagir le sodium sur le bromure d'éthylbenzine ou sur le chlorure de l'alcool phényléthylique secondaire (Engler). On peut remplacer le sodium par la poudre de zinc (Radziszewski).

Aiguilles incolores, fusibles à 123°,5.

7°

MÉTHYLÉTHYLE-DIPHÉNYLMÉTHANE.

Formules { Équiv. . . . . . $C^{32}H^{18}$
Atom. . . . . . . $C^{16}H^{18} = (C^6H^5)^2 - C\,(CH^3)\,(C^2H^5)$.

En traitant la pinacoline par de l'acide iodhydrique et du phosphore (Zincke).

Prismes courts, fusibles à 127°,5-128°,5, assez solubles dans l'alcool et dans l'éther.

Ce corps est peut-être identique au précédent.

Radziszewski a obtenu un méthyléthyle-diphénylméthane en attaquant par la poudre de zinc un mélange de phénylbrométhyle et de benzine éthylique. Ce carbure donne surtout à l'oxydation de l'acide para-benzoylbenzoïque, accompagné d'acide téréphtalique, d'acide carbonique et d'une acétone, $C^{32}H^{16}O^2$.

1. Société chimique, t. XXXVIII, p. 656.

8°

DIBENZYLÉTHANE.

Formules { Équiv. . . . . . . $C^{32}H^{18}$
Atom. . . . . . . $C^{16}H^{18} = (C^6H^5 - CH^2)^2 - CH - CH^3$.

Obtenu par Graebe en réduisant l'acétophénone par l'acide iodhydrique et le phosphore rouge, à une température de 130°.

Il se forme un produit de réduction intermédiaire, $C^{32}H^{16}O^2$, qui cristallise en lames blanches, fusibles à 70°, distillant vers 340-345°, et que l'on peut purifier par distillation.

Le dibenzyléthane bout vers 300° et ne se solidifie pas dans un mélange réfrigérant.

9°

DI-PARAXYLYLE.

Formules { Équiv. . . . . . . $C^{32}H^{18}$
Atom. . . . . . . $C^{16}H^{18} = C^6H^3(C^6H^3[(CH^3)^2]^2$.

Signalé par Jacobsen dans la distillation du mercure-paraxylyle,

$$Hg^2[C^{12}H^3(C^2H^3)^2]^2.$$

Cristallisé dans l'alcool en longues aiguilles fusibles à 125°.

VI

CARBURES $C^{34}H^{20}$

1°

BENZYLCYMÈNE.

Formules { Equiv. . . . . . . $C^{34}H^{20}$
Atom. . . . . . . $C^{17}H^{20} = (CH^3)C^6H^3(C^3H^7) - CH^2 - C^6H^5$.

En attaquant par la poudre de zinc un mélange de chlorure de benzyle et de cymène :

$$C^{14}H^7Cl + C^{20}H^{14} - HCl = C^{14}H^6(C^{20}H^{14}).$$

Liquide bouillant à 296-297° (Mazzara), à 308° (Weber), ayant pour densité 0,987 à zéro (M.), 0,9685 à 15° (W.); donnant à l'oxydation de l'acide benzoyltéréphtalique, $C^{30}H^{10}O^{10}$; avec l'acide sulfurique fumant, un acide disulfoné $C^{30}H^{20}(S^{20}O^6)^2$.

2°

BENZYLE-DURYLE.

Formules { Équiv. . . . . . . $C^{34}H^{20}$
{ Atom. . . . . . . $C^{17}H^{20} = C^6H^5-CH^2-C^6H(CH^3)^4$.

Signalé par Friedel, Crafts et Ador dans la réduction du durylbenzoyle, par la substitution de deux équivalents d'hydrogène à deux équivalents d'oxygène :

$$C^{34}H^{18}O^2 + 2H^2 = H^2O^2 + C^{34}H^{20}.$$

Pour opérer cette transformation, on chauffe en tubes scellés, entre 200° et 240°, pendant 8 à 10 heures, 5 parties de durylbenzoyle avec 6 parties d'acide iodhydrique bouillant à 117° et 1 partie environ de phosphore. On ajoute de l'eau, on filtre, on reprend par l'éther et on évapore. Comme le résidu ne peut être purifié par distillation fractionnée, on le soumet à la sublimation au bain-marie, dans un courant d'acide carbonique. Le produit non volatil, fusible vers 55°, renfermant encore une petite quantité d'oxygène, est traité par le sodium à la température de 60°, ce qui élève le point de fusion jusqu'à 60°. Il ne reste plus qu'à faire cristalliser le résidu dans l'alcool.

Le benzylduryle cristallise en aiguilles fusibles à 60°,5 ; il bout vers 310°, sous la pression de 0,716.

VII

CARBURES $C^{36}H^{22}$.

On ne connaît que deux dérivés répondant à des carbures que possèdent cette formule.

1° Le *dixylylchloréthane*, $C^{36}H^{21}Cl$; en atomes,

$$[(CH^3)^2-C^6H^3]^2-CH.CH^2Cl.$$

Se forme lorsque l'on traite l'éther dichloré par le méta ou le para-xylol, en présence de l'acide sulfurique (Hepp). A la distillation, il se décompose en acide chlorhydrique et en tétraméthylstilbène, $C^{26}H^{20}$.

2° Avec l'éther dichloré, la benzine éthylique et l'acide sulfurique, Hepp a obtenu un corps isomérique avec le précédent, en atomes,

$$(C^2H^5-C^6H^4)^2-CH-CH^2Cl,$$

lequel se décompose à la distillation en acide chlorhydrique et en diéthylstilbène.

VIII

CARBURES $C^{38}H^{24}$.

DIMÉSITYLMÉTHANE.

Formules { Équiv. . . . . . . $C^{38}H^{24}$
Atom. . . . . . . $C^{19}H^{24} = [(CH^3)^3 - C^6H^2]^2 - CH^2$.

Se forme, comme le diphénylméthane, par l'action de l'acide sulfurique concentré sur un mélange de mésitylène et de méthylal ou d'acétate de méthylène, le tout dissous dans l'acide acétique cristallisable.

D'après Baeyer, on prend, d'une part, 1 partie d'acétate, 1 partie de carbure et 10 parties d'acide acétique; d'autre part, 10 parties d'acide acétique additionné de son volume d'acide sulfurique.

Grands prismes monocliniques, incolores, solubles dans l'éther, fondant à 130° et se ramollissant avant leur fusion.

IX

CARBURES $C^{40}H^{26}$.

DICUMINYLE.

Formules { Équiv. . . . . . . $C^{40}H^{26}$
Atom. . . . . . . $C^{20}H^{26} = (C^3H^7) - C^6H^4 - CH^2)^2$.

Obtenu par Cannizzaro et Rossi en attaquant par le sodium le chlorure de l'alcool cuminique, $C^{20}H^{13}Cl$;

$$2C^{20}H^{13}Cl + Na^2 = 2NaCl + C^{20}H^{12}(C^{20}H^{14}).$$

Feuilles cristallines bouillant sans décomposition au delà de 360°, assez solubles dans l'alcool froid, plus solubles dans l'éther et dans le sulfure de carbone.

On a signalé un dérivé dichloré, le *dichloro-dicuminyle*, $C^{40}H^{24}Cl^2$.

CHAPITRE XI

GROUPE DES CARBURES

$C^{2n}H^{2n-16}$.

Ces corps dérivent des carbures $C^{2n}H^{2n-14}$, auxquels on enlève deux équivalents d'hydrogène. Par exemple, le dibenzyle, $C^{28}H^{14}$, en perdant de l'hydrogène, se transforme en stilbène, $C^{28}H^{12}$.

Cette déshydrogénation s'effectue soit directement, sous l'influence de la chaleur, soit indirectement, en prenant pour point de départ un dérivé halogéné que l'on traite par la potasse alcoolique, ou même simplement par distillation.

Les acétones, réduites par la poudre de zinc, conduisent aux mêmes résultats. C'est ainsi que la diphénylacétone, $C^{26}H^{8}O^{2}$, se transforme en fluorène par l'échange de son oxygène contre de l'hydrogène :

$$C^{26}H^{8}O^{2} + 2H^{2}O^{2} = H^{2}O^{2} + C^{26}H^{10}.$$

Enfin, on peut encore fixer de l'hydrogène, à l'état naissant, au moyen de l'acide iodhydrique sur des carbures plus pauvres en hydrogène :

$$C^{28}H^{10} + H^{2} = C^{28}H^{12}.$$

La plupart des carbures, $C^{2n}H^{2n-16}$ sont solides à la température ordinaire, volatils sans décomposition, capables de s'unir directement aux haloïdes, surtout au brome, pour former des dibromures :

$$C^{28}H^{12} + Br^{2} = C^{28}H^{12}Br^{2}.$$

Les oxydants se dédoublent avec production d'acétones et d'acides organiques, qui contiennent, en général, moins de carbone dans leurs molécules que leurs générateurs.

I

CARBURES $C^{24}H^{8}$

1°

ACÉNAPHTYLÈNE.

Formules { Équiv. . . . . . . $C^{24}H^{8} = C^{20}H^{6}(C^{4}H^{2})$
Atom. . . . . . . $C^{12}H^{8} = C^{10}H^{6} \langle \begin{matrix} CH \\ \Vert \\ CH \end{matrix}$

Syn. : *Acétylène-naphtaline.*

Il a été découvert par Van Dorp et Behr (1874) en faisant passer des vapeurs

d'acénaphtène à travers un tube chauffé au rouge et contenant de l'oxyde de plomb :

$$C^{24}H^{10} - H^2 = C^{24}H^8.$$

Pour réaliser cette expérience, on prend un tube à combustion de $0^m,75$ à $0^m,80$ de longueur; on y introduit d'abord 5 à 6 grammes d'acénaphtène, on le remplit avec de l'oxyde de plomb, puis on le chauffe graduellement jusqu'au rouge sombre, en commençant par la partie antérieure. Le carbure se volatilise, perd de l'hydrogène en passant sur l'oxyde, et vient se condenser dans un récipient sous forme de croûtes rougeâtres. Le rendement est de 90 pour 100 (Blumenthal).

Il cristallise dans l'alcool en tables brillantes, jaunâtres, facilement solubles dans l'éther et la benzine, ce qui le distingue de son générateur. Il est assez volatil, car cette propriété est manifeste dès la température ordinaire.

Il fond à 92-93°, bout à 265-275°, en se décomposant partiellement.

Sa combinaison picrique,

$$C^{24}H^8, C^{12}H^3(AzO^4)^3O^2,$$

cristallise en belles aiguilles soyeuses, fusibles à 201-201°, peu solubles dans l'alcool.

Traité par l'acide nitrique, il donne, comme l'acénaphtène, de l'acide naphtalique, $C^{24}H^8O^8$, corps qui se dédouble, avec la plus grande facilité, en eau et en anhydride.

Sa solution alcoolique, traitée par l'amalgame de sodium, régénère l'acénaphtène.

1°

Bromure d'acénaphtylène.

Formules { Équiv. . . . . . . $C^{24}H^8Br^2$
Atom. . . . . . . $C^{12}H^8Br^2 = C^{10}H^6(CHBr)^2$.

Il a été obtenu par Blumenthal en ajoutant peu à peu du brome dans une solution éthérée d'acénaphtylène.

Il cristallise dans l'alcool et dans la benzine en aiguilles sensiblement incolores, fondant à 121-123°, donnant par oxydation de l'acide naphtalique.

Il est peu stable, car son soluté alcoolique, à l'ébullition, perd de l'acide bromhydrique.

Traité par le brome, dissous dans le sulfure de carbone, l'acénaphtène donne un tétrabromure,

$$C^{24}H^8Br^2, Br^4,$$

sous forme de beaux cristaux incolores (Blumenthal).

2°

Acénaphtylène monobromé.

Formules { Équiv. . . . . . . $C^{24}H^7Br$
Atom. . . . . . . $C^{12}H^7Br = C^{10}H^6(C^2HBr)$.

S'obtient facilement lorsqu'on attaque le composé précédent par la potasse alcoolique.

Ce liquide, qui ne peut être distillé sans décomposition, finit par régénérer l'acénaphtène sous l'influence prolongée de la potasse alcoolique. Avec le brome, on obtient des produits de substitution ; avec de l'acide picrique, une belle combinaison formée d'aiguilles répondant à la formule :

$$C^{24}H^7Br,C^{12}H^3(AzO^4)^3O^2.$$

3°

Acénaphtylène dibromé.

Formules { Équiv. . . . . . . $C^{24}H^6Br^2$
{ Atom. . . . . . . $C^{12}H^6 = C^{10}H^6(C^2HBr)$.

Lorsqu'on cherche à éliminer du bromure tout le brome qu'il contient, à l'état d'acide bromhydrique, on constate que la potasse alcoolique régénère simplement l'acénaphtène : le carbure $C^{24}H^6$ ne prend pas naissance.

Lorsqu'on additionne de brome l'acénaphtylène bromé, ce qui devrait fournir un bibromure bromé, il se sépare de l'acide bromhydrique, et l'on obtient de l'acénaphtylène dibromé :

$$C^{24}H^7Br + Br^2 = HBr + C^{24}H^6Br^2.$$

Ce corps cristallise en belles lames orangées, fournissant à l'oxydation un dérivé bromé, fusible à 210°, sans doute l'acide bromonaphtalique (Blumenthal).

2°

PÉTROCÈNE.

Formules { Équiv. . . . . . . $C^{24}H^8$
{ Atom. . . . . . . $C^{12}H^8$.

Le produit complexe, désigné à l'origine sous le nom de *pétrocène*, comprend les carbures qui se forment vers la fin de la distillation pyrogénée des pétroles américains. Ce mélange, qui est d'un vert éclatant, cristallise en bloc, à la manière du blanc de baleine.

On peut réserver ce nom à l'un des carbures qui constituent le mélange précédent, et qui est soluble dans l'acide acétique bouillant (Prunier).

Il est sous forme d'une poudre blanche ou à peine jaunâtre, peu soluble à froid dans le pétrole et dans l'alcool, fort soluble au contraire dans l'éther et dans la benzine.

Il fond à 101-102°. L'analyse de son picrate, qui fond un peu au-dessous de 100°, conduit à la formule $C^{24}H^8$, ou à une formule polymérique $(C^{24}H^8)^n$.

II

CARBURES $C^{26}H^{10}$.

1°.

FLUORÈNE.

Formules { Équiv. . . . . . . $C^{26}H^{10} = C^{24}H^{8}[C^{2}H^{2}(-)]$.
{ Atom. . . . . . . $C^{13}H^{10} = \begin{matrix} C^{6}H^{4} \\ | \\ C^{6}H^{4} \end{matrix} > CH^{2}$.

Syn. : *Ortho-diphénylène-méthane. — Diphénylo-méthylène.*

Il a été découvert dans le goudron de houille par M. Berthelot, étudié depuis par Barbier, Fittig, Schmitz.

Il prend naissance :

1° Dans la distillation de la diphénylacétone avec la poudre de zinc (Fittig), ou au moyen de l'acide iodhydrique et du même composé, à une température comprise entre 150° et 160° (Graebe) :

$$C^{26}H^{8}O^{2} + 2H^{2} = H^{2}O^{2} + C^{26}H^{10} ;$$

2° Lorsqu'on fait passer dans un tube de porcelaine chauffé au rouge des vapeurs de diphénylméthane (Graebe) :

$$C^{26}H^{12} - H^{2} = C^{26}H^{10} ;$$

3° Par la distillation de la phénanthro-quinone avec la chaux caustique (Anschutz, Schultz) ;

4° En chauffant l'acide $C^{28}H^{6}O^{16}$ avec de la poudre de zinc, dans un courant d'hydrogène (Barth, Goldsmiedt).

D'après Barbier, pour l'obtenir en quantité notable, il faut prendre pour point de départ les huiles lourdes débarrassées au préalable, par l'essorage, de la naphtaline et de l'anthracène qu'elles contiennent. On élimine ensuite, par distillation, ce qui passe au-dessous de 290°, et l'on recueille le produit qui se condense entre 290° et 340° ; puis, par distillations fractionnées, on isole le liquide bouillant entre 300° et 320°. Ce liquide, soumis à l'action du froid, cristallise en grande partie ; on enlève à la trompe les parties huileuses qui imprègnent la masse, on comprime celle-ci à plusieurs reprises dans du papier buvard, puis on la soumet à une série de distillations, ainsi qu'il suit :

1° On recueille, dans une première opération, ce qui passe entre 290° et 310°, le résidu étant constitué par du phénanthène presque pur ;

2° Par une deuxième rectification, on isole ce qui passe entre 295° et 305° : c'est du fluorène brut contenant encore un peu d'acénaphtène et une petite quantité d'un corps oxygéné qui fait jaunir le mélange à la lumière ;

3° Après avoir purifié la masse cristalline par cristallisation dans un mélange d'alcool et de benzine, on la soumet à une dernière rectification. Une seule cristallisation dans l'alcool fournit enfin du fluorène sensiblement pur.

Toutefois, il contient encore une faible quantité d'un composé phénolique que l'on ne peut plus séparer que par une ou deux cristallisations dans l'acide acétique.

Pour avoir un carbure d'une pureté absolue, il convient de le dissoudre dans l'éther et de le combiner à l'acide picrique. Par une évaporation lente, il se dépose des aiguilles rouges, fusibles à 80-82°, que l'on décompose par l'eau ammoniacale. On répète au besoin deux ou trois fois ces combinaisons avec l'acide picrique et ces décompositions, jusqu'à ce que l'on obtienne un corps fondant à 113° (Barbier).

Le fluorène pur est sous forme de cristaux lamellaires doués d'une fluorescence violette, bouillant à 294-295° (Fittig) ; à 305° (Barbier), sa densité de vapeur est égale à 5,77 (Théorie : 5,78). Il se sublime difficilement en petites lamelles blanches, très petites.

Il est à peine soluble dans l'alcool, très soluble à chaud dans ce véhicule, ainsi que dans l'éther, la benzine, le sulfure de carbone.

Son soluté alcoolique laisse déposer par refroidissement de petites lamelles très brillantes; par évaporation lente, il se sépare de la dissolution étendue sous forme de cristaux mal déterminés.

Avec l'acide picrique et le réactif de Fritzsche, il donne des composés nettement définis.

Les oxydants l'attaquent difficilement, et, sous ce rapport, il vient se placer à côté du diphényle et du phénanthrène. Chauffé avec une solution acétique d'acide chromique, il donne de la diphénylacétone, $C^{24}H^{8}O^{2}$. Dans cette réaction, Barbier a en outre obtenu une quinone, la *fluorénoquinone*, laquelle se forme en même temps que plusieurs produits secondaires, comme les acides phtalique, formique, oxalique, carbonique. Un mélange d'acide sulfurique étendu et de bichromate de potassium conduit aux mêmes résultats :

$$C^{26}H^{10} + 2\,O^{2} = H^{2}O^{2} + C^{26}H^{8}O^{2}$$
$$C^{26}H^{10} + 3\,O^{2} = H^{2}O^{2} + C^{26}H^{8}O^{4}.$$

Le premier dérivé est une acétone, car il se transforme par hydrogénation en *alcool fluorénique* (Barbier).

Distillé sur l'oxyde de plomb, à une température modérée, le fluorène engendre les carbures $(C^{26}H^{7})^{2}$ et $(C^{26}H^{8})^{2}$ (Dorp).

Avec 10 p. d'acide iodhydrique saturé à zéro, et à la température de 275°, il se forme, outre un peu de benzine et de toluène régénérés, un carbure bouillant à 220°, complètement soluble dans l'acide nitrique bouillant. Avec 40 p. d'hydracide, on obtient :

1° Une quantité notable d'hydrure d'hexylène, $C^{12}H^{14}$, accompagné d'un peu de son homologue supérieur, l'hydrure d'heptylène, $C^{14}H^{16}$;

2° Un carbure $C^{26}H^{28}$, produit principal, résultant d'une saturation complète, inattaquable à froid par le brome, les acides nitrique et sulfurique fumants;

3° Une petite quantité d'un carbure volatil vers 360°, constituant un dérivé polymérique, probablement le carbure $C^{52}H^{54}$.

Le fluorène fournit avec l'acide sulfurique un dérivé sulfoconjugué, l'*acide fluorénosulfurique*, dont les sels ne cristallisent que difficilement.

DÉRIVÉS BROMÉS.

Le floruène est vivement attaqué par le brome : il se dégage de l'acide bromhydrique et il reste une matière visqueuse, colorée, au sein de laquelle on voit se former quelques cristaux.

On obtient une action plus régulière en modérant l'attaque par l'emploi d'un dissolvant, comme le sulfure de carbone. Il paraît se former d'abord un dérivé monobromé, mais il est difficile d'isoler ce corps à l'état de pureté, et c'est surtout le dérivé dibromé qui prend naissance.

1°

Fluorène dibromé.

Formules { Équiv. . . . . . . $C^{26}H^8Br^2$
Atom. . . . . . . $C^{13}H^8Br^2$.

Existe sous deux formes isomériques, α et β.

La *variété* α s'obtient en traitant par le brome une solution sulfocarbonique de fluorène.

A cet effet, on dissout le carbure dans 5 à 6 fois son poids de sulfure de carbone et on ajoute peu à peu une quantité calculée de brome dissous dans le même menstrue. A chaque affusion, il y a élévation de température et dégagement d'acide bromhydrique. Lorsque tout le brome a été introduit, on chasse le dissolvant par distillation; il reste comme résidu une masse cristalline que l'on débarrasse, par des lavages à l'éther froid, d'une huile rouge qui l'accompagne. Le produit non dissous est purifié par cristallisation dans le sulfure de carbone :

$$C^{26}H^{10} + 2Br^2 = 2HBr^2 + C^{26}H^8Br^2.$$

Le fluorène dibromé cristallise en belles tables volumineuses, appartenant au système clinorhombique (G. Bouchardat).

Il fond à 165-167° et distille sans décomposition à une température plus élevée.

Il est soluble dans le sulfure de carbone, le chloroforme, à peine soluble dans l'éther et dans l'alcool. La potasse alcoolique est sans action sur lui.

Au rouge, il se transforme en diphényle, ce qui fait que l'on peut l'envisager comme du diphénylméthylène :

$$C^{26}H^{10} = C^2H^2(C^{24}H^8),$$

ou, si l'on veut, comme du diphényle dans lequel H^2 est remplacé par un égal volume de méthylène, C^2H^2.

La *variété* β, d'après Fittig et Schmitz, se produit en même temps que la précédente dans l'attaque du brome sur le carbure dissous dans le sulfure de carbone.

Cristaux monocliniques, fusibles à 162-163°.

Lehmann admet une troisième modification qui prend naissance lorsque l'on chauffe α et β au-dessous de leur point d'ébullition.

2°

Fluorène tribromé.

$$\text{Formules} \begin{cases} \text{Équiv.} \ldots\ldots & C^{26}H^7Br^3 \\ \text{Atom.} \ldots\ldots & C^{13}H^7Br^3. \end{cases}$$

Se forme lorsque l'on ajoute une quantité calculée de brome dans une dissolution sulfocarbonique du carbure :

$$C^{26}H^{10} + 3Br^2 = C^{26}H^7Br + 3HBr;$$

ou mieux encore, lorsque l'on attaque directement par le brome le dérivé dibromé, en chauffant toutefois modérément pour liquéfier la masse :

$$C^{26}H^8Br + Br^2 = C^{26}H^7Br^3 + HBr.$$

Après cristallisations dans le sulfure de carbone, ce dérivé tribromé se présente sous forme d'aiguilles d'un blanc jaunâtre, fusibles à 161-162°, un peu moins solubles dans le chloroforme et dans le sulfure de carbone que les deux isomères qui précèdent. La benzine le dissout aisément à chaud et le dépose par refroidissement en fines aiguilles qui sont à peine solubles dans l'éther.

Chauffé dans un tube, il fond d'abord, puis se détruit avec dégagement d'acide bromhydrique en laissant un résidu charbonneux.

Dans l'attaque du fluorène bibromé par le brome, il paraît se former un dérivé tétrabromé qu'il est difficile d'isoler à l'état de pureté.

3°

Bromure de fluorène monobromé.

$$\text{Formules} \begin{cases} \text{Équiv.} \ldots\ldots & C^{26}H^9Br^3 = C^{26}H^9Br,Br^2. \\ \text{Atom.} \ldots\ldots & C^{13}H^9Br^3. \end{cases}$$

Produit d'addition et de substitution qui s'obtient de la manière suivante : on dissout le floruène dans le sulfure de carbone et on fait arriver dans le soluté des vapeurs de brome mélangées d'air, en évitant avec soin toute élévation de température; il se dégage un peu d'acide bromhydrique et la réaction s'effectue tranquillement. Lorsqu'elle est terminée, on abandonne le tout à l'évaporation spontanée et on fait cristalliser le résidu dans la benzine :

$$C^{26}H^{10} + 2Br^2 = HBr + C^{26}H^9Br,Br^2.$$

Longues aiguilles d'un jaune clair, soyeuses, brillantes, solubles dans la benzine. Au-dessus de 100°, elles perdent de l'acide bromhydrique, sans entrer en fusion.

Ce composé est peu stable, car, par des cristallisations répétées, il se décompose peu à peu avec formation de fluorène bibromé, transformation qui est immédiate avec une dissolution alcoolique de potasse :

$$C^{26}H^9Br^3 + KHO^2 = KBr + H^2O^2 + C^{26}H^8Br^2.$$

DÉRIVÉS NITRÉS.

Le fluorène est énergiquement attaqué par l'acide nitrique fumant, avec formation de dérivés nitrés. On a décrit les deux corps suivants :

1° Le *fluorène mononitré*, $C^{26}H^{9}(AzO^{4})$,
qui s'obtient en faisant bouillir, pendant 24 heures, le carbure avec de l'acide azotique ordinaire étendu de 2 parties d'eau. Le produit de la réaction est dissout à chaud dans un mélange d'alcool et de benzine; par le refroidissement, tandis que le carbure inaltéré reste en solution, il se dépose une poudre rouge foncé, difficilement cristallisable, se détruisant par la chaleur en laissant un dépôt charbonneux. Par réduction, au moyen de l'acide chlorhydrique et de l'étain, on obtient un produit basique, altérable à l'air, probablement une monamine fluorénique.

2° Le *fluorène dinitré*, $C^{26}H^{8}(AzO^{4})^{2}$,
qui se forme lorsqu'on dissout le fluorène dans un mélange à volumes égaux d'acide nitrique fumant et d'acide acétique cristallisable. Il faut refroidir pour modérer la réaction et abandonner le mélange à lui-même pendant quelques heures. L'affusion d'une grande quantité d'eau précipite une masse d'un blanc jaunâtre, spongieuse; on la lave, on la dessèche, puis on la fait cristalliser dans un mélange de nitrobenzine et de pétrole léger.

Le fluorène dinitré se présente alors en fines aiguilles, d'un jaune rougeâtre, difficilement solubles dans la plupart des dissolvants.

Chauffé lentement, il fond vers 260°, mais il s'altère notablement; chauffé rapidement, il se décompose brusquement avec ignition et laisse un charbon volumineux.

Il donne à l'oxydation de la diphénylacétone dinitrée (Goldsmiedt). Traité par les agents réducteurs, comme le mélange d'étain et d'acide chlorhydrique, on obtient un dérivé diamidé :

$$C^{26}H^{12}Az^{2} = C^{26}H^{8}(AzH^{2})^{2}.$$

2°

MÉTHYLÈNE-DIPHÉNYLÈNE γ.

$$\text{Formules} \begin{cases} \text{Équiv.} \dots\dots & C^{26}H^{10} \\ \text{Atom} \dots\dots & C^{13}H^{10} = \begin{matrix} C^{6}H^{4} \\ | \\ C^{6}H^{4} \end{matrix} > CH^{2}(\gamma) \end{cases}$$

On admet qu'il se produit, en même temps que la modification δ, lorsque l'on dirige un mélange équimoléculaire de benzine et de toluène à travers un tube rempli de pierre ponce et chauffé au rouge sombre (Carnelley).

D'après cet auteur, il cristallise dans l'alcool en feuilles minces, fusibles à 116°, bouillant à 295°.

L'éther le dissout facilement; il est peu soluble dans l'alcool et l'acide acétique; ses solutés ont une fluorescence bleue. Avec l'acide chromique, en solution acé-

tique, il donne une quinone; avec l'acide picrique, des aiguilles d'un rouge foncé, fusibles à 79-81°.

En dissolution éthérée, le brome l'attaque avec formation d'un dérivé dibromé, $C^{26}H^{8}Br^{2}$, qui cristallise en octaèdres fusibles à 162°, peu solubles dans l'alcool et dans l'éther.

3°

MÉTHYLÈNE-DIPHÉNYLÈNE δ.

Formules { Équiv. . . . . . . $C^{26}H^{10}$
Atom. . . . . . . $C^{13}H^{10} = \begin{matrix} C^6H^4 \\ | \\ C^6H^4 \end{matrix} > CH^2\ (\delta)$.

Se forme, en même temps que le corps précédent dont on le débarrasse, par des cristallisations répétées dans l'alcool.

Camelley admet l'identité de ce carbure avec celui qui prend naissance dans la distillation du diphénylcarbinol. Toutefois, d'après Zagoumenny, ce dernier corps fournirait surtout du tétraphényléthane. Il cristallise en tables fusibles à 205°, bouillant vers 320°; il est moins soluble dans l'alcool que ses isomères et donne une quinone sous l'influence oxydante de l'acide chromique.

4°

SÉQUOIÈNE.

Lunge et Steinkauler ont donné ce nom à un carbure qui serait isomérique avec le fluorène, et que l'on retire du *sequoia gigantea*, arbre géant de la Californie.

On distille les feuilles avec de l'eau et on agite le produit distillé avec de l'éther; on évapore ce dernier et on fait cristalliser le résidu dans l'acide acétique.

Ce corps cristallise en feuillets fusibles à 105°, bouillant à 290-300°, possédant une légère fluorescence bleue.

Il est insoluble dans l'acide sulfurique froid, mais il s'y dissout à chaud. Avec l'acide picrique, il donne des aiguilles rouges; avec l'acide nitrique fumant, un dérivé nitré cristallisable; avec l'acide chromique, en solution acétique, un dérivé oxygéné, $C^{26}H^{10}O^{4}$(?), fusible à 170°, insoluble dans les alcalis, peu soluble dans la benzine; à chaud, ce dernier véhicule le dissout mieux et l'abandonne par refroidissement en fins cristaux.

On a encore signalé d'autres carbures aussi mal définis que le précédent, et répondant à la formule $C^{26}H^{10}$.

L'un deux a été obtenu dans la distillation du phtalate de chaux, parmi les corps distillables au delà de 360° (Miller).

Un autre, lorsque l'on chauffe pendant longtemps, à 360-380°, de l'α-benzopinacoline, $C^{52}H^{20}O^{2}$, avec de la chaux sodée (Zincke, Thomer). Il cristallise dans l'alcool en aiguilles minces fusibles à 243-244°, peu solubles dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique, le pétrole léger; plus solubles dans la benzine, le sulfure de carbone, le chloroforme. Ses solutions ont une fluorescence bleue. Il ne se combine pas

à l'acide picrique. Ce corps n'est peut-être autre chose que le tétraphényléthylène, $C^{52}H^{20}$.

III

CARBURES $C^{28}H^{12}$.

1°

STILBÈNE.

Formules { Équiv. . . . . . . $C^{28}H^{12}$
Atom. . . . . . . $C^{14}H^{12} = C^6H^5 - CH = CH - C^6H^5$.

Syn. : *Tòlylène.*

Le stilbène a été trouvé par Laurent, en 1844, parmi les produits de la distillation de l'hydrure de sulfobenzoyle. Le nom de *stilbène* lui a été donné pour rappeler que ses cristaux présentent l'apparence nacrée de ceux de la *stilbite.*

Il a été retrouvé dans la distillation des sulfures de benzoyle par Maerker, qui l'appela *toluylène.*

Il prend naissance dans un grand nombre de réactions :

1° Lorsqu'on distille de l'essence d'amandes amères sur du sodium (Williams) ;

2° En chauffant le chlorure de benzyle avec de l'alcool et de la poudre de zinc (Lippmann) ;

3° En faisant passer des vapeurs de dibenzyle à travers un tube chauffé au rouge (Dreher, Otto) :

$$2C^{28}H^{14} = 2C^{14}H^8 + C^{28}H^{12},$$

ou encore en attaquant le même corps à chaud par le chlore ou le brome (Kade);

4° Dans la distillation de la di ou tribenzylamine (Brunner) ;

5° Lorsqu'on chauffe de la benzoïne avec de la poudre de zinc (Limpricht, Jena) ;

6° En dirigeant un mélange de dibenzyle et de toluène sur de l'oxyde de plomb chauffé au rouge sombre (Behr, Dorp) ;

7° Lorsqu'on chauffe pendant longtemps le toluène avec le protochlorure de phosphore (Lange) ;

8° En attaquant le diphényltrichloréthane par la poudre de zinc (Goldsmith) ;

9° En chauffant le tolane à 170-180° avec de l'acide iodhydrique et du phosphore (Barbier) :

$$C^{28}H^{10} + H^2 = C^{28}H^{12}.$$

10° Dans la distillation de l'α-totuylate de plomb avec le soufre (Radziszewski).

11° Dans la préparation du ditolyle liquide au moyen du toluène monobromé et du sodium (Fittig) :

$$4C^{14}H^7Br + 2Na^2 = C^{28}H^{12} + 2C^{14}H^8 + 4NaBr;$$

ou au moyen du sodium et du chlorobenzol à l'ébullition (Limpricht). D'après Zincke, le carbure de Fittig, fondant à 119°, est un dicrésyle, $C^{28}H^{14}$, fusible à 121°.

Lorenz conseille de le préparer en laissant tomber goutte à goutte du toluène sur de l'oxyde de plomb chauffé au rouge dans un tube de fer, le rendement étant de 10 0/0.

D'après Klinger, on arrive à un bon résultat en distillant la β-benzothialdéhyde ($C^{12}H^5C^2HS^2 + C^{12}H^6$) avec dix fois son poids de cuivre réduit; on chauffe graduellement ce mélange et le stilbène passe en grande partie à la distillation; le résidu, repris par l'éther, en fournit encore une certaine quantité.

Limpricht et Schwanert distillent, à une chaleur modérée, du sulfure de benzyle brut, aussi longtemps qu'il passe des produits volatils dans le récipient; il reste dans la cornue du thionessal et du sulfure de tolallyle.

Le stilbène cristallise en tables incolores, inodores, possédant un éclat nacré, appartenant au système clinorhombique (Laurent, Zincke, de Rath). Il fond à 118° (Laurent), à 119°,5 (Fittig), à 124° (Michaelis et Lange). Il bout sans altération vers 292° (Laurent), 304° (toute la tige dans la vapeur, Graebe), 306-307° (Fittig). Sa densité de vapeur a été trouvée égale à 6,02 (Williams) (Théorie : 6,2).

Il est soluble dans l'éther, la benzine, l'alcool bouillant, peu soluble dans l'alcool froid. Sa dissolution alcoolique, chauffée avec du perchlorure de fer, prend une coloration rouge (Kade).

Lorsque ses vapeurs traversent un tube incandescent, on obtient à la fois du tolane, $C^{28}H^{10}$ et du phénanthrène, $C^{28}H^{10}$ (Graebe).

Oxydé par l'acide chromique, il fournit simultanément de l'essence d'amandes amères et de l'acide benzoïque (Laurent, Limpricht et Schwanert, Zincke).

Chauffé vers 150° avec de l'acide iodhydrique, il se transforme en dibenzyle (Limpricht, Schwanert). Avec l'acide bromhydrique, à la même température, on obtient des dérivés bromés (Zincke).

Le stilbène se dissout dans l'acide sulfurique fumant (Limpricht, Schwanert), pour former un acide disulfoné,

$$C^{28}H^{12}(S^2O^6)^2,$$

dont les sels sont, en général, solubles dans l'eau et précipitables par l'alcool.

Il donne avec le chlore, le brome, l'acide nitrique, plusieurs dérivés dont quelques-uns viennent se ranger dans des séries voisines, par exemple, à côté des dérivés du dibenzyle et du tolane.

1° Chlorostilbène, $C^{28}H^{11}Cl$; en atomes,

$$C^{14}H^{11}Cl = C^6H^5\text{-}CCl = CH\text{-}C^6H^5.$$

Obtenu par Laurent en attaquant le chlorure de stilbène par la potasse alcoolique. Il prend également naissance lorsque l'on traite la désoxybenzoïne par le perchlorure de phosphore (Zinin).

Liquide huileux qui cristallise à basse température et qui peut se volatiliser sans décomposition. L'amalgame de sodium reproduit le générateur; la potasse alcoolique donne du tolane, $C^{28}H^{10}$; l'acétate d'argent et l'acide acétique, un corps particulier, $C^{28}H^{12}$ ($C^4H^4O^4$).

Il se combine directement au chlore pour former du *chlorure de chlorostilbène*,

$$C^{28}H^{11}Cl,Cl^2,$$

masses blanches, fusibles à 85°. Il fixe également le brome pour former un bromure, $C^{28}H^{12}Cl,Br^2$, qui est en cristaux mal définis, solubles dans l'éther.

2° *Stilbène dichloré*, $C^{28}H^{10}Cl^2$; en atomes, $C^{14}H^{10}Cl^2$.

Se forme lorsque l'on dirige du chlore en excès dans du dibenzyle fondu (Kade).

Aiguilles soyeuses, fusibles à 170°, facilement solubles dans l'éther et dans l'alcool bouillant.

Les autres dérivés chlorés du stilbène appartiennent aussi à la série du dibenzyle et à celle du tolane, savoir :

Le *chlorure de stilbène*.	$C^{28}H^{12}Cl^2$
Le *dichloro-stilbène*.	$C^{28}H^{10}Cl^2$
Le *trichloro-stilbène*.	$C^{28}H^9Cl^3$
Le *chlorure de stilbène chloré*.	$C^{28}H^{11}Cl^3$

3° *Bromostilbène*, $C^{28}H^{11}Br$; en atomes,

$$C^6H^5\text{-}CBr = CH\text{-}C^6H^5.$$

Se forme lorsque l'on soumet le bromure de stilbène soit à la distillation, soit à l'action de la potasse alcoolique. On l'obtient encore, comme produit secondaire, dans la préparation de ce même bromure (Limpricht, Schwanert).

Il est solide, fusible à 25° (L. et Sw). L'amalgame de sodium reproduit le stilbène. Chauffé avec l'acétate d'argent, il engendre un éther, $C^{28}H^{10}(C^4H^4O^4)$; avec la potasse alcoolique, du tolane ; à 180°, avec de l'eau, de la désoxybenzoïne, $C^{28}H^{12}O^2$.

On connaît encore, parmi les dérivés bromés :

Un *dibromostilbène*.	$C^{28}H^{10}Br^2$
Un *bromure de stilbène*.	$C^{28}H^{12}Br^2$
Un *bromure de stilbène bromé*. . . .	$C^{28}H^{11}Br^3$

(Voyez Dibenzyle et Tolane.)

Dinitrostilbène.

Formules { Équiv. . . . . $C^{28}H^{10}(AzO^4)^2$
Atom. . . . . $C^{14}H^{10}(AzO^2)^2 = [C^8H^4(AzO^2)\text{-}CH]^2$

Obtenu indirectement par Stakosch en attaquant avec la potasse aqueuse une dissolution alcoolique et chaude de chlorure de nitrobenzyle ; on fait cristalliser le précipité dans la nitrobenzine :

$$2C^{14}H^6(AzO^4)Cl + 2KHO^2 = C^{28}H^{10}(AzO^4)^2 + 2KCl + 2H^2O^2.$$

Il cristallise en aiguilles jaunes, à reflets verts, à peine solubles dans l'éther et dans la benzine, un peu plus solubles dans l'alcool ; ses véritables dissolvants sont la nitrobenzine et l'acide acétique, surtout à chaud. Il fond au-dessus de 280° et se sublime en lamelles jaunes.

Réduit à l'ébullition par le sulfhydrate d'ammoniaque, en solution alcoolique, il donne seulement un dérivé amidonitré,

$$C^{28}H^{10}(AzO^4)(AzH^2),$$

qui cristallise dans la nitrobenzine en lamelles pourpres, sublimables, fusibles à 229-230°.

Lorsqu'on opère la réduction à 100°, en vase clos, elle est complète et on obtient un diamido-stilbène,

$$C^{28}H^{10}(AzH^2)^2,$$

corps lamelleux, peu stable, fusible à 170°, ne pouvant se sublimer sans être partiellement décomposé (Strakosch).

Lorsqu'on ajoute goutte à goutte 5 à 6 parties d'acide nitrique fumant sur une partie de stilbène dissous dans l'éther, la solution étant fortement refroidie, il se sépare un corps cristallisé, fusible à 220° en se décomposant, insoluble dans la benzine, le chloroforme, l'éther, le sulfure de carbone. D'après Lorenz, ce corps répond à la formule

$$C^{28}H^{11}Az^3O^4.$$

Chauffé avec de l'eau à 170°, ou avec de l'acide chlorhydrique, à 150° seulement, il fournit à la fois de l'acide benzoïque, de la nitrobenzine, une substance non azotée et cristallisable (Lorenz, Blumenthal). Chauffé avec des alcools, il finit par se dissoudre et on obtient finalement des aiguilles dont le point d'ébullition varie de 57° à 73°, suivant que l'on opère avec de l'alcool méthylique, éthylique, propylique ou isopropylique. On leur donne pour formule :

$$C^{56}H^{22}Az^3O^8.$$

2°

DIPHÉNYLÉTHYLÈNE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{28}H^{12}$
Atom. . . . . $C^{14}H^{12} = (C^6H^5)^2C = CH^2$.

Le diphényléthylène, isomère avec le stilbène et l'hydrure d'anthracène, a été obtenu par Hepp en chauffant du diphénylchloréthane avec une dissolution alcoolique de potasse, alors que ce même dérivé chloré, simplement soumis à l'action de la chaleur, engendre du stilbène.

Il se forme encore lorsque l'on traite un mélange de benzine et de dibrométhylène par le chlorure d'aluminium (Demole).

Le diphényléthylène est une huile très réfringente, non solidifiable dans un mélange réfrigérant, bouillant à 277°, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

L'acide chromique le transforme en benzophénone :

$$C^{28}H^{12} + 2O^4 = C^{26}H^{10}O^2 + C^2O^4 + H^2O^2.$$

Il se combine directement au chlore et au brome, mais ces produits d'addition sont peu stables, car ils perdent, avec la plus grande facilité, de l'acide chlorhydrique ou de l'acide bromhydrique pour engendrer des produits de substitution. Il peut même fixer de l'hydrogène : lorsqu'on le chauffe à 180°, avec de l'acide iodhydrique et du phosphore rouge, il donne un carbure qui n'absorbe plus le brome et qui est sans doute du diphényléthane.

Ses dérivés sont isomères avec ceux du stilbène. On a décrit les suivants :

1° Le *diphényl-dichloréthylène*, $C^{28}H^{10}Cl^2$; en atomes,

$$C^{14}H^{10}Cl^2 = (C^6H^5)^2C = CCl^2.$$

Préparé par Hepp en dirigeant un courant de chlore dans le carbure et en soumettant à la distillation le produit de la réaction. Il aurait été obtenu antérieurement par Baeyer dans la distillation sèche du diphényl-trichloréthane ou en soumettant ce corps à l'action d'une dissolution bouillante de potasse alcoolique :

$$C^{28}H^{11}Cl^3 + KHO^2 = KCl + H^2O^2 + C^{28}H^{10}Cl^2.$$

Il cristallise dans l'alcool en gros prismes monocliniques, fusibles à 80°, distillables, peu solubles dans l'alcool et dans la benzine, plus solubles dans l'éther, le chloroforme, le sulfure de carbone.

2° Le *dichloro-diphényléthane*, $C^{28}H^{10}Cl^2$; en atomes,

$$(C^6H^4Cl)^2C = CH^2.$$

Obtenu par Hepp dans la distillation du chlorure de dichloro-diphényléthylène. Liquide bouillant à 280-285°, difficilement oxydable, se combinant lentement avec le brome.

3° *Dichloro-diphényl-dichloréthylène*, $C^{28}H^8Cl^4$; en atomes,

$$(C^6H^4Cl^2)^2C = CCl^2.$$

Préparé par Zeidler en attaquant par la potasse alcoolique le dichloro-diphényl-dichloréthane.

Cristallise dans l'alcool en prismes brillants, fusibles à 89°.

Hepp a encore décrit un dérivé plus chloré qui se produit en petite quantité lorsque l'on attaque le diphényl-chloréthane par la potasse alcoolique. Ce corps, qui fond à 190°, est peu soluble dans l'alcool et dans l'éther.

4° *Diphényl-brométhylène*, $C^{28}H^{11}Br$; en atomes,

$$C^6H^5)^2C = CHBr.$$

Le diphényléthylène absorbe facilement le brome, mais le produit d'addition qui prend naissance est si peu stable, qu'il se dégage bientôt des torrents d'acide bromhydrique et qu'il reste, comme résidu, du diphénylbrométhylène. On régularise la réaction en se servant comme dissolvant du sulfure de carbone.

Prismes volumineux, fusibles à 50°, bouillant au-dessus de 300°, peu solubles dans l'alcool froid, facilement solubles dans l'éther, l'acétone, le sulfure de carbone. L'acide chromique n'exerce qu'une action très lente sur ce dérivé.

5° *Diphényl-dibrométhylène*, $C^{28}H^{10}Br^2$; en atomes,

$$(C^6H^5)^2C = CBr^2.$$

Obtenu par Goldsmiedt en attaquant le diphényltribrométhane par la potasse alcoolique.

Cristallise dans un mélange éthéro-alcoolique en longues aiguilles, fusibles à 85°, solubles dans le sulfure de carbone, l'éther, le chloroforme; moins facile

ment dans l'alcool et la benzine. Le brome est sans action sur lui-même à la température de 140°.

6° *Dibromo-diphényl-dichloréthylène*, $C^{28}H^{8}Cl^{2}Br^{2}$; en atomes,

$$(C^6H^4Br^2)^2C=CCl^2,$$

Obtenu par Zeidler en chauffant une solution alcoolique de potasse du dibromo-diphényl-dichloréthane.

Cristallise dans l'alcool en aiguilles fusibles à 119-120°, solubles dans l'alcool, surtout à chaud, l'éther, le chloroforme, le sulfure de carbone.

IV

CARBURES $C^{30}H^{14}$.

PHÉNYL-PARATOLYLÉTHYLÈNE.

Formules { Équiv. . . . . . $C^{30}H^{14}$
Atom. . . . . . $C^{15}H^{14}=C^6H^5-CH=CH-C^6H^4-CH^3$.

Signalé par Mann dans l'action de l'acide sulfurique étendu sur le benzyl-paratolylcarbinol, $C^{30}H^{16}O^2$.

Cristaux lamellaires, ayant un éclat perlé, fusibles à 117°, bouillant sans décomposition, peu solubles dans l'alcool, très solubles dans l'éther, le chloroforme, la benzine.

V

CARBURES $C^{32}H^{16}$.

1° Ditolyléthylène.

Formules { Équiv. . . . . $C^{32}H^{16}$
Atom. . . . . $C^{16}H^{16}=(CH^3-C^6H^4)^2C=CH^2$.

Syn. : *Dicrésyléthylène.*

Obtenu par Hepp en traitant le ditolylchloréthane par la potasse alcoolique :

$$C^{32}H^{17}Cl+KHO^2=KCl+H^2O^2+C^{32}H^{16}.$$

Huile dense, très réfringente, bouillant à 304-305°; elle absorbe le brome avec avidité, mais le produit d'addition qui se forme perd aussitôt une molécule d'acide bromhydrique pour engendrer du ditolylbrométhylène ; l'acide chromique la transforme en tolylacétone, $C^{32}H^{14}O^2$, fusible à 94°.

Fischer a préparé un dérivé chloré, le *tolyldichloréthylène*, $C^{32}H^{14}Cl^2$; en atomes,

$$(CH^3,C^6H^4)^2C=CCl^2,$$

en attaquant le ditolyltrichloracétone par la potasse alcoolique.

Longues aiguilles très brillantes, fusibles à 92°, décomposables à chaud, solubles dans l'alcool, très solubles dans l'éther.

2° Stilbène diméthylique.

Formules { Équiv. . . . . $C^{32}H^{16}$
Atom. . . . . $C^{16}H^{16} = CH^3,C^6H^4 - CH = CH - C^6H^4,CH^3$.

Se forme dans la distillation du ditolylchloréthane seul, ou du ditolyltrichloréthane avec la poudre de zinc (Goldschmidt, Hepp).

Petites aiguilles fusibles à 176-177°, distillant au-dessus de 300°, solubles dans l'éther, le sulfure de carbone, l'alcool bouillant. A l'oxydation, avec l'acide nitrique étendu, elles donnent de l'acide paratoluylique ; avec l'acide chromique, de l'acide téréphtalique.

Lorsqu'on dissout le stilbène diméthylique dans du sulfure de carbone et que l'on ajoute du brome dans le soluté, on obtient des produits bromés qui cristallisent dans l'alcool en aiguilles brillantes, fusibles à 207-208°, peu solubles dans l'éther et l'alcool bouillant, un peu mieux dans le sulfure de carbone, et surtout dans le xylène bouillant.

La potasse alcoolique lui enlève de l'acide bromhydrique et le change en ditolylacétylène :

$$C^{32}H^{16}Br^2 - 2HBr = C^{32}H^{14}.$$

3° Éthylstilbène.

Formules { Équiv. . . . . $C^{32}H^{16}$
Atom. . . . . $C^{16}H^{16} = C^6H^5 - CH = CH - C^6H^4 - C^2H^5$.

Préparé par Sœllscher en faisant bouillir avec de l'acide sulfurique étendu l'alcool secondaire que l'on obtient en chauffant à 150-160°, avec la potasse alcoolique, l'éthyldésoxybenzoïne :

$$C^{32}H^{18}O^2 - H^2O^2 = C^{32}H^{16},$$

hydrocarbure qui cristallise en lamelles fusibles à 89-90°, très solubles dans l'éther, la benzine et l'alcool bouillant[1].

4° Hydrure d'éthylanthracène.

Formules { Équiv. . . . . . $C^{32}H^{16}$
Atom. . . . . . $C^{16}H^{16} = C^6H^4 < \begin{matrix} CH(C^2H^5) \\ CH^2 \end{matrix} > C^6H^4$.

Obtenu par Liebermann en chauffant avec de l'acide iodhydrique de l'éthyloxanthranol.

Liquide huileux, bouillant à 320°, ayant pour densité 1,049 à 18°, ne pouvant être distillé sans décomposition que dans le vide.

Il est soluble dans l'alcool en toute proportion, ainsi que dans l'éther, la benzine,

1. Société chimique, t. XXXVIII, p. 636.

l'acide acétique. Il se transforme en anthracène dans un tube incandescent; en anthraquinone, lorsqu'on l'attaque par l'acide nitrique fumant. Avec l'acide chromique et l'acide acétique, il se produit d'abord de l'éthylanthranol, puis de l'éthylantraquinone.

Lorsqu'on ajoute de l'acide nitrique, d'une densité de 1.4, dans une dissolution acétique de ce carbure, et que l'on prend la précaution de refroidir le mélange, on obtient un dérivé trinitré,

$$C^{32}H^{13}(AzO^4)^3,$$

qui se présente sous la forme de gros cristaux fondant à 130°, mais en se décomposant avec dégagement de vapeurs rutilantes; chauffés avec de l'anhydride acétique, ils donnent du bioxyde d'azote, de l'anthraquinone et de l'éthyloxanthranol; avec l'alcool, on obtient, outre ce dernier corps, un dérivé nitrosé, etc. (Liebermann, Landshoff).

VI

CARBURES $C^{36}H^{20}$.

1° Tétraméthylstilbène.

Formules { Équiv. . . . . $C^{36}H^{20}$
Atom. . . . . $C^{18}H^{20} = (CH^3)^2C^6H^3 - CH = CH - C^6H^3(CH^3)^2$.

Il existe deux isomères répondant aux positions *méta* et *para*.

1° Le *tétraméthyl-métastilbène*. — Se forme dans la distillation du métadixylchloréthane, corps qui s'obtient lui-même au moyen du métaxylène, de l'éther dichloré et de l'acide sulfurique (Hepp).

Il cristallise dans l'alcool en cristaux brillants, fusibles à 105-106°, distillables, assez solubles dans l'alcool bouillant, un peu plus dans l'éther et le sulfure de carbone. Il se combine directement au brome; chauffé avec de l'acide nitrique étendu, il se transforme en acide xylénique, $C^{18}H^{10}O^4$.

2° Le *tétraméthyl-parastilbène*. — S'obtient comme le précédent, dans la distillation du para-dixylchloréthane (Hepp).

Il se dépose de l'alcool bouillant en petits feuillets brillants, fusibles à 157°. pouvant être distillés sans décomposition; il est moins soluble dans les dissolvants que le précédent.

2° Diéthylstilbène.

Formules { Équiv. . . . . . $C^{36}H^{20}$
Atom. . . . . . $C^{18}H^{20} = C^2H^5 - C^6H^4 - CH = CH - C^6H^4 - C^2H^5$.

Obtenu par Hepp dans la distillation du diéthylphénylchloréthane, composé qui se forme par l'action de l'acide sulfurique sur un mélange d'éthylbenzine et d'éther dichloré.

Cristallise dans l'alcool en cristaux perlés, fusibles à 134°,5, peu solubles à froid dans l'alcool, plus facilement dans l'éther et le sulfure de carbone. Il se

combine directement au brome; l'acide nitrique étendu le transforme en acide téréphtalique.

5° Hydrure d'isobutylanthracène.

Formules { Équiv. . . . . $C^{36}H^{20}$
Atom. . . . . $C^{18}H^{20} = C^{14}H^{10}(H,C^{4}H^{9})$.

Préparé par Liebermann et Walder par l'action de l'acide iodhydrique, à chaud, sur l'isobutyloxyanthranol.

Liquide épais, huileux, fluorescent, donnant de l'anthracène lorsqu'on le fait passer à l'état de vapeurs sur de la ponce incandescente.

L'acide chromique, en solution acétique, l'oxyde avec la plus grande facilité, et le change en isobutyloxanthranol, puis en anthraquinone.

VII

CARBURES $C^{38}H^{22}$.

Hydrure d'isoamylanthracène.

Formules { Équiv. . . . . $C^{38}H^{22}$
Atom. . . . . $C^{19}H^{22} = C^{14}H^{10}(H,C^{5}H^{11})$.

En chauffant l'isoamyloxanthranol avec de l'acide iodhydrique et du phosphore.

Liquide huileux, bouillant sans décomposition à 291-292°, sous la pression de 0,57; à la pression ordinaire, et vers 350°, il régénère de l'anthracène; sa densité à 18° est égale à 1,031.

VIII

CARBURES $C^{48}H^{32}$.

D'après Destrem, l'acide cholalique, avec la poudre de zinc, donne à la distillation un carbure répondant à la formule

$$C^{48}H^{32}.$$

Le produit distillé commence à bouillir vers 215°, et la température s'élève progressivement jusqu'à 325°.

Les dernières portions qui distillent sont très visqueuses, et, à la fin de l'opération, il se dépose dans le col de la cornue de petites aiguilles cristallines[1].

1. *Comptes rendus*, t. LXXXVII, p. 880; 1878.

CHAPITRE XII

GROUPE DES CARBURES

$C^{2n}H^{2n-18}$.

Lorsqu'on enlève deux équivalents d'hydrogène aux carbures $C^{2n}H^{2n-16}$, on obtient tantôt des carbures analogues à l'acétylène, tantôt des carbures comparables à la naphtaline.

C'est ainsi qu'en éliminant deux équivalents d'hydrogène du stilbène, on tombe sur le *tolane*, par un procédé identique à celui qui sert à transformer l'éthylène en acétylène,

$$C^{28}H^{12}Br^2 - 2HBr = C^{28}H^{10}.$$

Cette perte d'hydrogène peut se faire également sous l'influence de la chaleur. Exemples : le benzyltoluène transformé en anthracène, le dibenzyle en phénanthrène, etc. Mais cette transformation ne s'effectue qu'à une température élevée ; aussi, ces carbures, moins hydrogénés que les précédents, se rencontrent-ils souvent dans les distillations sèches des matières organiques, comme la houille, les baumes, les résines. Enfin, par oxydation, la plupart d'entre eux donnent volontiers des *quinons*, au lieu de fournir directement des acides organiques.

I

CARBURES $C^{28}H^{10}$

1°

ANTHRACÈNE.

$$\text{Formules}\left\{\begin{array}{ll}\text{Équiv.} \ldots\ldots & C^{28}H^{10} \\ \text{Atom.} \ldots\ldots & C^{14}H^{10} = C^6H^4 < \begin{matrix} CH \\ | \\ CH \end{matrix} > C^6H^4\end{array}\right.$$

Syn. : *Paranaphtaline. — Photène. — Acétyléno-diphénylène.*

L'anthracène a été retiré pour la première fois, à l'état impur, du goudron de houille par Laurent et Dumas, en 1831, et décrit sous le nom de *paranaphtaline.* Il a été nettement distingué de la naphtaline par ces savants :

« La paranaphtaline n'entre en fusion qu'à 180°, tandis que la naphtaline fond à 79°; elle ne bout qu'à une température supérieure à 300°, tandis que la naphta-

line hout à 212°...., le carbone et l'hydrogène s'y trouvent dans le rapport de 5 à 2, comme dans la naphtaline[1] ».

Ainsi, pour Dumas et Laurent, la paranaphtaline était un isomère de la naphtaline.

Plus tard, Fritsche a retrouvé ce même corps dans le goudron de houille et en a donné une analyse exacte.

En 1866, Limpricht l'a obtenu synthétiquement en décomposant par l'eau, à une température de 190°, le chlorure de benzyle. L'année suivante, Graebe et Liebermann le soumirent à une étude approfondie, ce qui permit de réaliser la belle synthèse de l'alizarine.

Depuis cette époque, l'histoire de l'anthracène a été complétée par plusieurs chimistes, notamment par Anschütz, Berthelot, Diehl, Dorp, Hanmerschlag, Lincke, Schultz, Schwarzer, Thoerner et Zincke, Zeidler, etc.

Formation. — Préparation.

L'anthracène prend naissance dans un grand nombre de circonstances, notamment :

1° Lorsqu'on chauffe en vase clos, vers 190°, le chlorure de benzyle avec de l'eau et que l'on distille le produit de la réaction (Limpricht). Il se forme d'abord un chlorure, $C^{28}H^{13}Cl$,

$$2C^{14}H^7Cl - HCl = C^{28}H^{13}Cl,$$

corps qui paraît perdre son chlore à l'état d'acide chlorhydrique, d'où résultent des produits complexes, notamment des carbures $(C^{14}H^6)^n$, qui fournissent à la distillation de l'anthracène, ce dernier corps n'étant pas le produit direct de la réaction, mais résultant vraisemblablement de la décomposition des hydrocarbures $n(C^{14}H^6)$.

2° En faisant passer des vapeurs de toluène dans un tube chauffé au rouge,

$$2C^{14}H^8 - 3H^2 = C^{28}H^{10} = [C^{12}H^4(C^2H)]^2;$$

ou encore un mélange de benzine et d'éthylène, de styrolène et d'éthylène, ou mieux de styrolène et de benzine :

$$C^{16}H^8 + C^{12}H^6 - 2H^2 = C^{14}H^{10}.$$

Il importe de remarquer ici que la benzine seule ne peut engendrer l'anthracène, la présence d'un résidu (C^2H), lequel se double à l'état libre pour constituer l'acétylène, étant tout aussi nécessaire pour former l'anthracène que la naphtaline (Berthelot).

3° Lorsque l'on fait circuler dans un tube chauffé au rouge des vapeurs de benzyltoluène. On obtient ainsi de l'anthracène fusible à 213° (10 0/0 environ), qu'il est très facile d'isoler d'une partie liquide, laquelle fournit du reste de l'anthracène lorsqu'on l'oblige à passer de nouveau dans le tube incandescent (van Dorp).

4° Dans la décomposition, au rouge, du xylène et du cumolène. On recueille simultanément, dans le récipient, de la benzine, du toluène, du xylène ou du

1. *Annales de physique et de chimie*, t. L, p. 189 et 191, 1832.

cumolène inaltéré, de la naphtaline, des carbures bouillant entre 250° et 320°; enfin des carbures orangés, résineux et bitumineux (Berthelot).

5° Dans l'attaque en vase clos, à la température du rouge sombre, du ditolyle liquide, du phénylxylène et de la diphénylméthane (Barbier).

Avec le ditolyle liquide, il se forme surtout de l'anthracène, du toluène et un peu de phénanthrène,

$$2C^{28}H^{14} = C^{28}H^{10} + 2C^{14}H^{8} + H^{2};$$

Avec le phénylxylène, un mélange d'anthracène et de phénanthrène, produits principaux, accompagnés d'un peu de benzine et de xylène, produits secondaires :

$$2C^{28}H^{14} = C^{28}H^{10} + C^{12}H^{6} + C^{16}H^{10} + H^{2}.$$

Avec le diphénylméthane, de l'anthracène et de la benzine, produits principaux,

$$2C^{26}H^{12} = C^{28}H^{10} + 2C^{12}H^{6} + H^{2},$$

et, comme produits secondaires, par suite de la réaction de l'hydrogène sur le générateur, de la benzine et du toluène :

$$C^{26}H^{12} + H^{2} = C^{12}H^{6} + C^{14}H^{8}.$$

6° Dans la distillation, avec la poudre de zinc, d'un grand nombre de matières organiques : l'anthraquinon, l'anthranol, l'acide chrysophanique, l'alizarine, la purpurine (Graebe et Liebermann); l'acide frangulique (Faust), l'acide rufigallique (Jaffé), la purpuroxanthine (Rosentiehl), l'anthraflavone (Barth, Senhofer).

7° Lorsque l'on dirige, à travers un tube chauffé au rouge, des carbures forméniques à équivalents élevés, comme les pétroles, du goudron liquide (Burg, Liebermann) ou du goudron de pin (Atterberg), de l'essence de térébenthine (Schultz), de l'hidryle brut (Goldschmidt).

8° Dans la distillation du benzylphénol avec l'anhydride phosphorique (Paterno et Fileti).

9° En chauffant du bromure de benzyle avec du sodium (Jackson, White).

10° En faisant passer sur de l'oxyde de plomb chauffé de l'orthobenzyltoluène (Behr, Dorp), ou en dirigeant simplement les vapeurs de ce corps à travers un tube incandescent (van Dorp).

L'anthracène se retire aujourd'hui de la houille pour les besoins de l'industrie, surtout pour la fabrication artificielle de l'alizarine.

Les huiles lourdes, qui passent au-dessus de 200°, sont traitées par de l'acide sulfurique, puis par de la soude, pour enlever les alcaloïdes et les phénols; on les soumet ensuite à une distillation fractionnée dans des cornues en tôle, de manière à recueillir ce qui passe entre 290° et 320°. On obtient ainsi une masse butyreuse, d'un jaune verdâtre, que l'on distille de nouveau pour recueillir le produit qui passe vers 350° et un peu au-dessus. Dans une autre rectification, on sépare tout ce qui passe au-dessous de 350°; enfin, on fait cristalliser le résidu dans du xylol bouillant.

Dans l'industrie, afin d'augmenter le rendement, on suit d'autres méthodes. Lucas conseille de faire circuler les huiles lourdes passant de 260° à 360° dans des tuyaux chauffés au rouge et remplis de brique concassée ; on met à part la partie distillant

au-dessus de 360°, comme matière première pour l'extraction de l'anthracène brut. Dans le procédé de Curie, on ajoute aux goudrons une certaine quantité de soufre, d'où résulte de l'hydrogène sulfuré qui facilite la distillation; dans celui de la Compagnie parisienne, la distillation s'effectue au sein d'un courant gazeux, gaz d'éclairage, acide carbonique, azote, etc.

Pour purifier l'anthracène brut, M. Berthelot conseille la marche suivante :

1° On le distille avec précaution, de manière à recueillir séparément ce qui passe depuis 340° jusqu'au point d'ébullition du mercure et même un peu au-dessus; on distille de nouveau, en rejetant tout ce qui passe au-dessous de 350°.

2° Le résidu, resté dans la cornue, est épuisé à l'ébullition avec de l'huile légère de houille; on filtre bouillant et la masse cristalline qui se dépose par le refroidissement est soumise à la presse, puis passée entre des feuilles de papier buvard. On répète 5 à 6 fois ces opérations, dissolution, cristallisation, expression, et on termine par une cristallisation dans l'alcool.

On obtient alors seulement un produit nettement cristallisé en lamelles bien définies, fournissant avec le réactif de Fritzsche des lamelles rhomboïdales d'un rose violacé tout à fait caractéristique.

Toutefois, le carbure est encore légèrement teinté de jaune et ne manifeste pas encore la belle fluorescence violette qui le caractérise. Des cristallisations répétées dans l'alcool bouillant pourraient à la rigueur conduire à ce résultat, mais il est préférable de soumettre le carbure à une sublimation ménagée.

A cet effet, on l'introduit dans une cornue tubulée d'une grandeur telle, que le corps fondu n'occupe guère que la dixième partie de sa capacité. On maintient la masse en fusion, sans atteindre le point d'ébullition : l'anthracène se sublime lentement et vient se condenser dans le col de la cornue en lamelles brillantes, douées d'une belle fluorescence violette, donnant avec le réactif anthracéno-nitré de magnifiques lamelles d'un rose violacé.

On fait cristalliser dans le pétrole le résidu fortement coloré de la cornue, et, après une nouvelle cristallisation dans l'alcool, on procède à sa purification par sublimation.

D'après M. Berthelot, cette méthode donne à coup sûr de l'anthracène pur, résultat qui ne peut être que difficilement atteint au moyen des dissolvants [1].

Fritzsche a indiqué le procédé suivant pour éliminer la matière jaune (chrysogène) qui accompagne le carbure avec une ténacité singulière : on expose au soleil une dissolution bouillante du carbure dans la benzine, en ayant soin d'arrêter l'opération dès que la décoloration est effectuée.

D'après Schuller, on simplifie la purification en chauffant le carbure jusqu'à l'ébullition dans une cornue spacieuse; on fait alors passer au sein de la masse un courant d'air qui entraîne facilement l'hydrocarbure.

Zeidler conseille d'opérer ainsi qu'il suit : on arrose l'anthracène brut avec assez d'éther acétique pour former une bouillie liquide que l'on chauffe au bain-marie, à une douce chaleur, pendant un jour ou deux; on filtre à la trompe, on lave avec l'éther acétique froid, tant que celui-ci se colore en brun. On fait cristalliser le résidu dans l'acide acétique anhydre, et, après dessiccation, on procède à la subli-

1. *Annales de chimie et de physique*, t. XII, p. 209, 1867.

mation. On obtient ainsi, comme dans le procédé de M. Berthelot, de belles lamelles fluorescentes, fusibles à 213°.

Propriétés.

L'anthracène pur se présente sous la forme de cristaux lamellaires, d'un blanc éclatant, possédant une fluorescence violette, appartenant au système clinorhombique (Groth). Sublimés dans le vide, ces cristaux restent parfaitement incolores, mais ils sont exempts de toute fluorescence (Van Wartha).

L'anthracène fluorescent, éclairé par les rayons les plus réfrangibles, devient phosphorescent : il émet une lumière dont le spectre est continu ; mais pour peu qu'il renferme du chrysogène, il se forme des bandes d'absorption, visibles surtout dans le bleu et dans le violet [1].

Il fond à 210° (Fritzsche, Berthelot), à 213° (Graebe et Liebermann, Zeidler). Chauffé un peu au-dessus de son point de fusion, il se sublime en petits cristaux brillants, lamelleux, en répandant une odeur fétide et irritante.

Il bout, au voisinage de 360° et le produit distillé se présente sous forme d'une masse cristalline, d'un blanc jaunâtre, une partie du carbure s'altérant pendant cette opération (Berthelot).

Sa densité de vapeur a été trouvée égale à 6,3 (Troost). Ses vapeurs ne présentent pas la fluorescence violette ; l'étincelle électrique y est d'un bleu foncé et donne un spectre continu (Perkin).

L'anthracène est insoluble dans l'eau, à peine soluble dans l'alcool froid, un peu mieux dans l'éther, le chloroforme, la benzine, les huiles essentielles ; l'alcool bouillant et les essences légères, à l'ébullition, le dissolvent assez bien, mais le laissent déposer presque totalement par le refroidissement.

A la température ordinaire, 100 p. de benzine en dissolvent 0,9, et 100 p. de sulfure de carbone 1,7 (Gessert).

D'après Wersmann, à 15°, 100 p. d'alcool en dissolvent :

0,591,	l'alcool marquant	au densimètre	0,800
0,574	»	»	0,825
0,491	»	»	0,830
0,475	»	»	0,835
0,460	»	»	0,840
0,423	»	»	0,850

D'après le même auteur, à la température de 15° :

100 p.	de chloroforme	dissolvent	1,736	d'anthracène
—	de benzine	»	1,661	»
—	de sulfure de carbone	»	1,478	»
—	d'éther		1,175	»
—	d'acide acétique	»	0,444	»
—	de pétrole	»	0,394	»

1. Morton, *Chemical News*, t. XXVI, p. 199.

D'après Bechi, 100 p. d'alcool absolu dissolvent :

A 16°	0,076	d'anthracène.
A l'ébullition	0,83	»
100 p. de toluène :		
A 16°	0,92	»
A l'ébullition	12,94	»

Une solution benzinique d'anthracène pure, exposée à la lumière solaire, laisse déposer peu à peu des cristaux de *paranthracène*, corps à peu près insoluble dans la plupart les dissolvants, résistant énergiquement à l'action des acides sulfurique et azotique concentrés. Il fond à 244°, en reproduisant son générateur. C'est donc un isomère de l'anthracène, probablement un polymère (Fritzsche).

Les oxydants transforment l'anthracène en anthraquinon, $C^{28}H^{8}O^{4}$, composé découvert par Laurent (*Anthracénuse*), étudié par Anderson (*oxanthracène*), et surtout par Graebe et Liebermann ; chauffé à 150°, avec l'acide iodhydrique ou avec de la poudre de zinc, il repasse à l'état d'anthracène.

Chauffé pendant 10 à 12 heures, à 180-200°, avec de l'oxychlorure de carbone liquide, l'anthracène engendre un acide anthracéno-carbonique (*acide α-anthracène-carboxylique*), $C^{28}H^{10}(C^{2}O^{4})$, qui cristallise en belles aiguilles, d'un jaune clair, solubles dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique, peu solubles dans l'eau, fusibles à 206°, commençant à se dédoubler au-dessus de 150° pour reproduire ses générateurs.

Chauffé en vase clos, vers 280°, avec cent fois son poids d'acide iodhydrique, l'anthracène donne trois carbures forméniques que l'on peut séparer par distillations fractionnées :

1° *L'hydrure de tétradécylène*, $C^{28}H^{30}$, bouillant vers 240°, produit principal :

$$C^{28}H^{10} + 10H^{2} = C^{28}H^{30};$$

2° L'hydrure d'heptylène, $C^{14}H^{16}$, qui bout vers 95°,

$$C^{28}H^{10} + 11H^{2} = 2C^{14}H^{16};$$

3° Un carbure oléagineux presque solide, assez abondant, distillant au-dessus du point d'ébullition du mercure et paraissant dériver de la condensation de deux molécules d'anthracène :

$$2C^{28}H^{10} + 19H^{2} = C^{56}H^{58}.$$

Avec 20 p. d'hydracide seulement, toujours à la température de 280°, M. Berthelot a obtenu :

1° Du toluène, en quantité considérable,

$$C^{28}H^{10} + 3H^{2} = 2C^{14}H^{8};$$

2° Une très petite quantité de benzine et d'hydrure d'éthylène.

$$C^{28}H^{10} + 4H^{2} = 2C^{12}H^{6} + C^{4}H^{6};$$

3° Une faible proportion d'un carbure liquide, $C^{28}H^{14}$, offrant les propriétés d'un hydrure d'anthracène.

Ces hydrogénations, rapprochées de la synthèse de l'anthracène, soit au moyen du toluène, soit avec la benzine et l'éthylène, permettent de considérer l'anthracène comme un *acétodiphénylène* (Berthelot) :

$$C^{28}H^{10} = C^{12}H^{4}[C^{12}H^{4}(C^{4}H^{2})],$$

formule qui est en rapport avec celles d'autres carbures engendrés d'après le même système de réactions :

$$\text{Anthracène} \ldots \ldots \left.\begin{matrix} C^{14}H^{8} \\ C^{14}H^{8} \end{matrix}\right\} - 3H^{2} = C^{28}H^{10}$$

$$\text{Acétylène} \ldots \ldots \left.\begin{matrix} C^{2}H^{4} \\ C^{2}H^{4} \end{matrix}\right\} - 3H^{2} = C^{4}H^{2}$$

$$\text{Méthylanthracène} \ldots \ldots \left.\begin{matrix} C^{14}H^{8} \\ C^{16}H^{10} \end{matrix}\right\} - 3H^{2} = C^{30}H^{12}, \text{ etc.}$$

L'acide sulfurique fumant, légèrement chauffé, dissout peu à peu l'anthracène et d'une façon complète, en formant une solution verdâtre. Cette solution, qui renferme un acide anthracéno-sulfurique, peut être étendue d'eau sans donner lieu à aucun précipité. L'acide ordinaire, surtout à chaud, conduit au même résultat.

La coloration qui se manifeste dans ce cas, doit être attribuée, d'après M. Berthelot, à la présence d'une trace de composés nitreux. En effet, avec l'acide pur, le soluté est simplement jaunâtre, tandis que l'addition d'une trace d'acide azotique communique aussitôt à la masse une coloration plus ou moins intense. Ces colorations vertes, bleues, violettes, brunes, etc., que l'on observe dans des circonstances analogues avec d'autres carbures pyrogénés, sont donc dues vraisemblablement à la présence de quelques traces de composés nitreux.

Lorsqu'on dissout, à l'ébullition, l'anthracène et l'acide picrique dans la benzine, il se dépose par refroidissement des cristaux rouge-rubis, fondant à 70°, décomposables par l'ammoniaque étendue, décomposés par l'alcool, l'éther, et même l'eau, qui enlèvent de l'acide picrique.

Que l'on ajoute, par exemple, de l'alcool à la solution rouge, dans laquelle se dépose le picrate d'anthracène, la liqueur se décolore immédiatement pour ne conserver que la teinte jaune des solutions picriques (Fritzsche).

Avec l'anthraquinon dinitré (réactif de Fritzsche) l'anthracène donne de belles tables rhomboïdales brillantes, d'un rouge violet, caractéristiques. Chauffés à 180°, ces cristaux abandonnent de l'anthracène qui se volatilise, tandis que le dérivé nitré reste comme résidu. Cette combinaison est si peu stable qu'elle se dédouble en présence de la benzine ou d'un mélange d'acide acétique et d'acide nitrique, qui ne dissout que le carbure.

L'anthracène ne donne des lamelles roses avec l'anthraquinon dinitré que lorsqu'il est pur ; s'il est un peu moins pur, les lamelles sont bleues ; pour peu qu'elles contiennent du phénanthrène, elles sont plus ou moins brunes (Barbier) ; enfin, lorsqu'il contient une notable quantité de matières étrangères, toute combinaison caractéristique cesse de se produire, bien que la masse principale soit formée d'anthracène (Fritzsche).

Lorsqu'on fait réagir l'acide chlorochromique, privé de chlore par un courant d'acide carbonique, sur une solution acétique d'anthracène, il ne se forme pas de dérivé chloré, mais seulement de l'anthraquinon parfaitement pur (Haller).

L'acide nitrique ne paraissant pas susceptible d'engendrer des dérivés nitrés, malgré les assertions de Bolley et de Tuchschmid, Liebermann et Lindemann ont cherché à obtenir ces dérivés au moyen d'un agent moins énergique que l'acide nitrique lui-même. Ils ont fait passer des vapeurs nitreuses dans une solution acétique et saturée d'anthracène.

Le courant étant rapide et suffisamment prolongé, on obtient une solution brune, au sein de laquelle se forment des lamelles cristallines. Les cristaux, légèrement jaunâtres, lavés à l'alcool, repris par la benzine, se présentent sous la forme d'aiguilles ou de prismes incolores, fondant à 125° en émettant des vapeurs rouges et répondant à la formule,

$$C^{28}H^{10}AzHO^{6}.$$

L'anthracène donne 20 p. 100 seulement de ce produit (*Anthracène azotique*).

Lorsque les vapeurs nitreuses, dépouillées de l'acide nitrique qu'elles renferment, traversent lentement la solution acétique, le résultat est différent ; l'anthracène ne change pas d'aspect ; mais, traité par la benzine bouillante, il laisse un résidu qui se dissout à chaud dans le toluène et que celui-ci abandonne sous forme de lamelles blanches, dont la composition répond à la formule

$$C^{28}H^{10}Az^{2}O^{8}.$$

Ce composé (*Anthracène sous-azotique*) fond vers 194°, en émettant des vapeurs rutilantes et en laissant pour résidu un corps qui a pour formule $C^{28}H^{9}AzO^{4}$, composé qui prend encore naissance lorsqu'on traite l'anthracène azotique par une solution alcaline étendue. Il se précipite en une poudre insoluble d'un jaune citron, cristallisant dans l'alcool en longues aiguilles jaunes, fondant à 146°. Ce dérivé, désigné sous le nom de *nitroso-anthrone*, se forme d'après l'équation suivante :

$$C^{28}H^{10}AzHO^{6} = H^{2}O^{2} + C^{28}H^{9}AzO^{4}$$
$$C^{28}H^{10}Az^{2}O^{8} = AzHO^{4} + C^{28}H^{9}AzO^{4}.$$

La solution alcaline, qui laisse déposer le nitroso-anthrone, renferme un autre dérivé, le *nitroso-hydranthrone*, $C^{28}H^{11}AzO^{4}$, qui se sépare lorsqu'on neutralise le soluté par un acide ; cette neutralisation doit être faite avec précaution, car le précipité est très instable ; celui-ci est même remplacé quelquefois par un dérivé plus oxygéné, $C^{28}H^{11}Az^{2}O^{6}$, dont le soluté possède une coloration rouge.

La potasse alcoolique convertit le nitroso-anthrone en nitroso-hydranthrone, et il en est de même lorsque l'on opère en présence d'agents réducteurs peu énergiques, comme un mélange de zinc et d'acide acétique ; mais les réducteurs plus énergiques dégagent des vapeurs nitreuses et fournissent finalement de l'anthraquinon (Liebermann et Lindermann).

HYDRURES D'ANTHRACÈNE.

On en connaît deux qui ont été étudiés par Graebe et Liebermann dans leurs belles recherches sur l'anthracène.

1° Le *dihydrure d'anthracène*, $C^{28}H^{12}$. — On l'obtient en chauffant l'anthracène, dans un appareil à reflux, avec 10 p. d'alcool dans lequel on introduit peu à peu de l'amalgame de sodium; on neutralise de temps en temps la liqueur pour accélérer la réaction. Au bout de 24 heures, la majeure partie de l'hydrure se dépose; on précipite le reste par l'eau.

On arrive au même résultat en chauffant pendant une heure 20 p. d'anthracène avec 80 p. d'acide iodhydrique et 6 p. de phosphore ordinaire (Topf et Liebermann).

Il cristallise en tables clinorhombiques, sublimables, insolubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine. Il fond à 106° et bout à 305°. Ses vapeurs, dirigées à travers un tube chauffé au rouge sombre, régénèrent l'anthracène.

A l'état solide, il n'est pas fluorescent, mais ses solutions ont une fluorescence bleue.

Il ne se combine pas à l'acide picrique.

Avec l'acide chromique, il donne de l'anthraquinon; avec le brome, en solution sulfocarbonique, un dérivé dibromé, $C^{28}H^{8}Br^{2}$.

Chauffé avec de l'acide sulfurique concentré, à la température de 100°, il se dégage de l'acide sulfureux, en même temps que l'anthracène est régénéré :

$$C^{28}H^{12} + S^{2}H^{2}O^{8} = S^{2}O^{4} + 2H^{2}O^{2} + C^{28}H^{10}.$$

2° *Hexahydrure d'anthracène*, $C^{28}H^{16}$. — On chauffe l'hydrure précédent, soit 3 parties, avec 15 parties d'acide iodhydrique bouillant à 127° et 3 parties de phosphore amorphe, pendant dix à douze heures, à la température de 200-220°. Cette préparation est assez pénible, car il se dégage beaucoup d'hydrogène phosphoré, ce qui détermine souvent la rupture des tubes. On lave à l'eau le produit de la réaction, on le purifie par expression et on le soumet à la distillation.

Il cristallise en lamelles fusibles à 63°, bouillant à 290°, très solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine; à la chaleur rouge, il se décompose en hydrogène et en anthracène.

Le brome et l'acide sulfurique l'attaquent assez bien, l'acide azotique plus difficilement.

DÉRIVÉS CHLORÉS.

On connaît maintenant un certain nombre de dérivés chlorés et bromés de l'anthracène, mais ces dérivés sont en réalité beaucoup moins nombreux que ceux qui sont prévus par la théorie, certains d'entre eux ayant une grande tendance à se

reproduire constamment, malgré la diversité des modes de préparation. Et cependant, si l'on admet la formule actuelle des atomistes,

$$C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CH \\ | \\ CH \end{matrix} \right\rangle C^6H^4,$$

formule dont le développement graphique est le suivant,

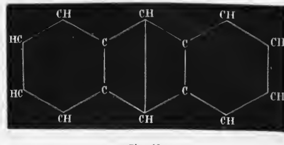


Fig. 46.

on trouve que le chlore, par exemple, peut produire jusqu'à 287 modifications différentes, savoir :

5	dérivés	monosubstitués	
15	—	disubstitués	
32	—	tri	—
60	—	tétra	—
66	—	penta	—
60	—	hexa	—
32	—	hepta	—
15	—	octo	—
5	—	nono	—
1	—	déca	—

Voici l'énumération des dérivés chlorés actuellement connus.

1°

Dichlorure d'anthracène.

Formules { Equiv. . . . . $C^{28}H^{10}Cl^2$
Formules { Atom. . . . . $C^{14}H^{10}Cl^2$.

Ce composé d'addition prend naissance lorsqu'on dirige lentement le chlore dans une solution sulfocarbonique d'anthracène, maintenue au voisinage de zéro.

Aiguilles peu solubles dans la benzine, l'éther, l'alcool, le sulfure de carbone ; elles sont peu stables, car elles se décomposent dès la température ordinaire, avec dégagement d'acide chlorhydrique et production d'anthracène monochloré (Anderson, Perkin).

2°

Anthracène monochloré.

Formules { Équiv. . . . . $C^{28}H^9Cl$
Atom. . . . . $C^{14}H^9Cl$.

Cristallise dans l'alcool en longues aiguilles jaune d'or, fusibles à 103° (Perkin), très solubles dans l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone et la benzine, donnant avec l'acide picrique des aiguilles d'un rouge écarlate.

3°

Anthracène dichloré.

Formules { Équiv. . . . . $C^{28}H^8Cl^2$
Atom. . . . . $C^{14}H^8Cl^2$.

Se forme lorsqu'on expose le composé précédent dans une atmosphère de chlore, à la température ordinaire (Laurent). Il se prépare plus rapidement en faisant réagir le chlore à 100° sur l'hydrocarbure (Graebe et Liebermann).

Corps sublimable en aiguilles jaunes fusibles à 205° (G. et L.), très solubles dans la benzine, peu solubles dans l'éther et dans l'alcool. Le soluté alcoolique possède une belle fluorescence bleue. La potasse alcoolique est sans action sur lui, même à l'ébullition, tandis que les oxydants le transforment en anthraquinon.

Il se dissout peu à peu dans l'acide sulfurique fumant; le soluté, qui est vert et qui devient jaune par l'addition de l'eau, renferme alors de l'acide dichloranthracéno-disulfurique (Perkin).

4°

Dichlorure d'anthracène dichloré.

Formules { Équiv. . . $C^{28}H^8Cl^2,Cl^2$
Atom.. . . $C^{14}H^8Cl^4 = C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CCl^2 \\ CCl^2 \end{matrix} \right\rangle C^6H^4$.

Deux isomères α et β répondent à cette formule.

Le *dérivé* α se forme lorsqu'on attaque par le perchlorure de phosphore le dichlorure dérivé de l'anthraquinon.

Il cristallise dans la ligroïne et dans l'éther en aiguilles incolores, fusibles à 203-204°; ses solutions possèdent une belle fluorescence bleue (Thoerner et Zincke).

Le *dérivé* β se produit lorsqu'on fait passer un courant de chlore dans une solution chloroformique d'anthracène; le soluté s'épaissit d'abord, par suite de la formation du dérivé dichloré, puis il redevient limpide sous l'influence du courant gazeux. On chasse le dissolvant et on fait cristalliser le résidu dans l'éther ou le chloroforme.

Cristaux prismatiques, limpides, fusibles à 149-150°, peu solubles dans l'alcool et dans l'éther, très solubles dans le chloroforme et la benzine. Chauffés à 170°, ils se dédoublent en acide chlorhydrique et en anthracène trichloré (Schwarger) ; l'acide sulfurique et la potasse alcoolique, au sein de l'eau pure et sous l'influence de la chaleur, le transforment en anthraquinon.

5°

Tétrachlorure d'anthracène dichloré.

Formules { Équiv. . . . . $C^{28}H^8Cl^2,Cl^4$
Atom. . . . . $C^{14}H^8Cl^2,Cl^4$.

Il est connu sous deux modifications isomériques, α et β.

Le *dérivé* α s'obtient en attaquant l'anthracène par le chlore, d'abord à froid, tant qu'il se dégage de l'acide chlorhydrique, puis au bain d'huile, à la température de 230° (Diehl). On dissout le produit de la réaction dans la benzine et on décolore par le charbon animal; le soluté est ensuite évaporé, et le résidu est repris par l'acide acétique bouillant, puis précipité par l'eau.

Cristaux microscopiques jaunâtres, fondant à 141-145°, mais en se décomposant; solubles dans la benzine et dans l'éther, moins facilement dans l'alcool et dans l'acide acétique anhydre, dédoublables par la potasse alcoolique en acide chlorhydrique et en anthracène tétrachloré.

Le *dérivé* β se forme lorsqu'on chauffe vers 180° le nitroso-anthrone avec le perchlorure de phosphore; en ajoutant de l'eau, on obtient un précipité grisâtre qui, lavé à l'alcool, puis repris par un mélange de benzine et de pétrole léger, cristallise en aiguilles blanches, fusibles à 205-207°.

Chauffé au delà de son point de fusion, il donne un dérivé chlorosubstitué, fusible vers 240° et cristallisable en aiguilles jaunes.

La solution alcoolique n'est pas fluorescente ; elle est attaquée par la potasse, d'où résulte un anthracène tétrachloré, isomérique avec celui qui a été décrit par Graebe et Liebermann, lequel fond à 220°.

6°

Anthracène trichloré.

Formules { Équiv. . . . . $C^{28}H^7Cl^3$
Atom. . . . . $C^{14}H^7Cl^3$.

Obtenu par Schwarzer dans l'attaque du dichlorure d'anthracène dichloré par la potasse alcoolique :

$$C^{28}H^8Cl^2,Cl^2 + KHO^2 = KCl + H^2O^2 + C^{28}H^7Cl^3.$$

Il cristallise dans l'alcool en longues aiguilles jaunes, fusibles à 162-163° ; sa solution alcoolique possède une fluorescence bleue. A une température élevée, l'eau

le décompose lentement avec production d'acide chlorhydrique et d'anthraquinon :

$$C^{28}H^{7}Cl^{3} + 2H^{2}O^{2} = 3HCl + C^{28}H^{8}O^{4}.$$

La potasse alcoolique et l'acide sulfurique conduisent au même résultat (Schwarzer).

Le composé obtenu par Liebermann et Graebe, au moyen de l'anthraquinon et du perchlorure de phosphore, paraît identique avec ce dérivé trichloré.

7°

Anthracène tétrachloré.

Formules { Équiv. . . . . $C^{28}H^{6}Cl^{4}$
{ Atom. . . . . $C^{14}H^{6}Cl^{4}$.

Existe sous deux formes isomériques connues, α et β.

La *variété* α se prépare au moyen du tétrachlorure d'anthracène dichloré et de la potasse alcoolique (Graebe et Liebermann).

On attaque l'anthracène, à la température de 170-180°, par un courant de chlore ; il se dégage de l'acide chlorhydrique en abondance, la masse fond, puis se solidifie par le refroidissement ; on la traite par la potasse alcoolique et on la fait cristalliser dans la benzine.

Aiguilles jaune d'or, étoilées, fusibles vers 220°, peu solubles à froid dans l'alcool et dans la benzine, plus solubles à chaud dans ce dernier véhicule ; l'acide azotique les transforme en anthraquinon dichloré (Graebe et Liebermann).

La *variété* β s'obtient en chauffant le β-tétrachlorure d'anthracène dichloré par la potasse alcoolique.

Elle cristallise dans l'acide acétique anhydre en aiguilles jaunes, fusibles à 152°, peu solubles dans l'alcool. Traitée par l'acide chromique et l'acide azotique, elle donne de l'anthraquinon dichloré.

8°

Anthracène hexachloré.

Formules { Équiv. . . . . $C^{28}H^{4}Cl^{6}$
{ Atom. . . . . $C^{14}H^{4}Cl^{6}$.

On chauffe à 180-200° le tétrachlorure avec le perchlorure d'antimoine et on arrête l'opération dès que l'on voit apparaître des aiguilles jaunes dans le col de la cornue. Le résidu est traité par l'acide chlorhydrique, puis sublimé (Bolas).

Il cristallise en aiguilles jaunes, fusibles à 320° et sublimables à une température plus élevée. Il est à peine soluble dans l'alcool, l'éther acétique, la benzine froide, assez soluble à chaud dans la benzine, le toluène et le chloroforme ; ses véritables dissolvants sont le sulfure de carbone et la nitrobenzine.

La potasse alcoolique et l'acide nitrique ne l'attaquent pas, même à l'ébullition. L'acide sulfurique le dissout à chaud avec une coloration jaune, mais le soluté brunit par une ébullition prolongée.

Un mélange de dichromate de potassium et d'acide sulfurique le transforme en anthraquinon tétrachloré.

9°

Anthracène heptachloré.

Formules { Équiv. . . . . $C^{28}H^{3}Cl^{7}$
Atom. . . . . $C^{14}H^{3}Cl^{7}$.

Se forme par l'action prolongée du perchlorure d'antimoine sur l'anthracène maintenu à une température de 260° (Diehl). On le purifie comme le dérivé précédent.

Il se sublime en petites aiguilles jaunes, fusibles au delà de 360°. Il est insoluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, l'acide acétique, assez soluble à chaud dans le toluène et le chloroforme, plus facilement encore dans la nitrobenzine et le pétrole léger. L'acide nitrique ne l'attaque que difficilement.

10°

Anthracène octochloré.

Formules { Équiv. . . . . $C^{28}H^{2}Cl^{8}$
Atom. . . . . $C^{14}H^{2}Cl^{8}$.

Il prend naissance lorsque l'on attaque vers 275-280° l'anthracène chloré par le perchlorure de phosphore ; il se produit dans cette réaction une quantité notable de benzine perchlorée et de perchlorométhane. On traite le produit de la réaction par l'acide chlorhydrique et on le reprend par la benzine bouillante, qui enlève le chlorure de Julin. Le résidu fournit, à la sublimation, des cristaux plumiformes qui ne fondent pas encore à 350°, à peine solubles dans la nitrobenzine, le sulfure de carbone et le pétrole léger (Diehl).

Si l'on cherche à pousser plus loin la chloruration, par exemple, en attaquant à 280-300° les derniers dérivés chlorosubstitués de l'anthracène par le perchlorure d'antimoine, on n'obtient que de la benzine perchlorée, du tétrachlorure de carbone et du charbon (Ruoff).

DÉRIVÉS BROMÉS.

1°

Dibromure d'anthracène.

Formules { Équiv. . . . . $C^{28}H^{10}Br^{2}$
Atom. . . . . $C^{14}H^{10}Br^{2}$.

Ce dérivé d'addition prend naissance lorsque l'on ajoute du brome dans une solution sulfocarbonique d'anthracène, maintenue au voisinage de zéro ; il se forme un soluté rouge qui se décolore peu à peu, puis il se dépose ensuite de petits cris-

taux incolores, brillants, que l'on purifie par des lavages à l'éther anhydre et par dessiccation dans le vide.

Il cristallise en prismes obliques qui ne tardent pas à jaunir, à perdre leur transparence, en dégageant de l'acide bromhydrique et en laissant comme résidu de l'anthracène bromé.

Il est à peine soluble dans l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone ; il se change en anthraquinon par oxydation (Perkin).

2°

Anthracène monobromé.

ormules { Équiv. . . . . $C^{28}H^9Br$
{ Atom. . . . . $C^{14}H^9Br$.

Il se forme rapidement à chaud à l'aide du corps précédent, ou encore lorsque l'on ajoute du brome dans une solution sulfocarbonique d'hydrocarbure, à la température ordinaire.

Il cristallise dans la benzine en aiguilles jaunes, fusibles à 100°, solubles dans l'acide acétique, la benzine, le sulfure de carbone, moins facilement dans l'alcool. Sa solution benzénique donne avec l'acide picrique une combinaison rouge, qui ressemble à l'alizarine ; l'acide sulfurique le dissout avec une coloration verte (Perkin).

3°

Anthracène dibromé.

Formules { Équiv. . . . . . $C^{28}H^8Br^2$
{ Atom. . . . . . $C^{14}H^8Br^2 = C^6H^4 - C^2Br^2 - C^6H^4$.

Existe sous deux formes isomériques connues, α et β.

L'*isomère* α s'obtient en introduisant deux molécules de brome dans une dissolution sulfocarbonique d'anthracène (Graebe et Liebermann).

Il cristallise dans le toluène en aiguilles jaunes dorées, fusibles à 221°, sublimables sans décomposition, très peu solubles dans l'alcool et dans l'éther, un peu mieux à chaud dans la benzine.

Chauffé en vase clos à 170°, avec de la potasse alcoolique, il régénère l'anthracène ; en même temps, il se forme un peu d'aldéhyde et d'acide acétique.

Les oxydants le transforment en anthraquinon ; l'acide nitrique fumant, en anthraquinon nitré et dinitré ; l'acide sulfurique fumant, en un acide disulfoné, qui se transforme ensuite en anthraquinon-disulfurique α :

$$C^{28}H^6Br^2(S^2O^6)^2 + S^2H^2O^8 = 2HBr + S^2O^4 + C^{28}H^6O^4(S^2O^6)^2.$$

Enfin, il se combine à l'acide picrique pour former un composé cristallin rouge, ayant pour formule

$$C^{28}H^8Br^2, C^{12}H^3(AzO^4)^3O^2$$

L'isomère β (*Anthracène isodibromé*) se produit lorsque l'on réduit l'anthraquinon dibromé à la température de 150°, par l'acide iodhydrique et le phosphore ; on le reprend avec de la benzine et on le fait cristalliser dans l'alcool (Miller).

Lamelles brillantes, d'un jaune d'or, fusibles à 190-192°, un peu plus dans la benzine et dans l'alcool que son isomère.

L'acide sulfurique le dissout en prenant une coloration brune, mais l'eau le précipite de cette dissolution sans altération. Les oxydants le changent en anthraquinon dibromé.

4°

Tétrabromure d'anthracène dibromé.

Formules { Équiv. . . . . $C^{28}H^{8}Br^{2}Br^{4}$
Atom . . . . $C^{14}H^{8}Br^{2}Br^{4}$.

Ce composé, envisagé par Anderson comme un hexabromure, se prépare en traitant l'anthracène par le brome, ou mieux en étalant le dérivé dibromé sur des plaques de verre que l'on dispose sous une cloche contenant la quantité de brome nécessaire pour déterminer la réaction. Dès que les vapeurs jaunes ont disparu, on lave à l'éther et l'on fait cristalliser dans la benzine (Graebe et Liebermann).

Cristaux tabulaires, incolores, durs, épais, peu solubles à froid dans l'alcool, l'éther, la benzine, plus aisément dans ce dernier véhicule bouillant. Lorsqu'on le fond, vers 170-180°, il dégage du brome et de l'acide bromhydrique, en laissant comme résidu de l'anthracène tribromé :

$$C^{28}H^{8}Br^{6} = HBr + Br^{2} = C^{28}H^{7}Br^{3}.$$

La potasse alcoolique le transforme en dérivé tétrabromé :

$$C^{28}H^{8}Br^{2}Br^{4} + 2KHO^{2} = 2KBr + 2H^{2}O^{2} + C^{28}H^{6}Br^{4}.$$

5°

Anthracène tribromé.

Formules { Équiv. . . . . $C^{28}H^{7}Br^{3}$
Atom. . . . . $C^{14}H^{7}Br^{3}$.

Il se forme lorsque l'on chauffe à 200° du bromure d'anthracène dibromé ; on fait cristalliser dans la benzine (Graebe et Liebermann).

Aiguilles jaunes, fusibles à 169°, sublimables, peu solubles dans l'alcool, plus aisément dans la benzine.

Il s'unit directement au brome. L'acide nitrique fumant le change en plusieurs produits, notamment en anthraquinon monobromé (Claus) :

$$C^{28}H^{7}Br^{3} + 2O^{2} = Br^{2} + C^{28}H^{7}BrO^{4}.$$

6°

Anthracène tétrabromé.

Formules { Équiv. . . . . $C^{28}H^6Br^4$
Atom. . . . . $C^{14}H^6Br^4$.

Ce corps, décrit par Anderson comme un dibromure d'anthracène dibromé, s'obtient facilement lorsque l'on chauffe au bain-marie une solution de potasse caustique dans l'alcool faible avec du tétrabromure d'anthracène dibromé.

Il cristallise dans la benzine en aiguilles jaunes, fusibles à 254°, peu solubles dans l'éther, un peu mieux dans la benzine, mieux encore dans le toluène et le xylène.

L'acide nitrique le change en anthraquinon dibromé ; l'acide fumant, en anthraquinon bromo-nitré.

Il possède la propriété de fixer directement 4 équivalents de brome pour former le complément suivant.

7°

Tétrabromure d'anthracène tétrabromé.

Formules { Équiv. . . . . $C^{28}H^6Br^4,Br^4$
Atom . . . . $C^{14}H^6Br^4,Br^4$.

Le dérivé tétrabromé, exposé pendant quelque temps sous une cloche, en présence de vapeurs de brome, se transforme en une poudre blanche, légère, que l'on purifie par des lavages à l'éther.

Il est à peine soluble dans la plupart des véhicules, car le sulfure de carbone, qui est son meilleur dissolvant, n'en prend guère que 1 pour 100 ; il l'abandonne en fines aiguilles incolores, fusibles à 212°.

Chauffé pendant quelque temps un peu au-dessus de son point de fusion, il perd simultanément du brome et de l'acide bromhydrique, le résidu constituant de l'anthracène pentabromé :

$$C^{28}H^6Br^8 = HBr + Br^2 + C^{28}H^5Br^5.$$

Une solution alcoolique de soude se transforme en anthracène hexabromé ; l'acide nitrique fumant, en anthraquinon tétrabromé dinitré (Hammerschlag).

8°

Anthracène pentabromé.

Formules { Équiv. . . . . $C^{28}H^5Br^5$
Atom . . . . $C^{14}H^5Br^5$.

Maintenu pendant quelque temps à la température de 230°, le tétrabromure

d'anthracène tétrabromé perd du brome, de l'acide bromhydrique, et se change en anthracène pentabromé (Hammerschlag).

Poudre jaune, fondant vers 212°, sublimable, très soluble dans la benzine, le sulfure de carbone, beaucoup moins dans l'alcool et dans l'éther. Les oxydants le transforment en anthraquinon tribromé :

$$C^{28}H^5Br^5 + 2O^2 = 2HBr + C^{28}H^5Br^3O^4.$$

9°

Anthracène hexabromé.

Formules { Équiv. . . . . $C^{28}H^4Br^6$
Atom. . . . . $C^{14}H^4Br^6$.

Deux isomères, α et β, répondent à cette formule.

L'*isomère* α se présente sous forme de flocons jaunes, sublimables, fusibles à 310-320°, insolubles dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique anhydre, solubles à chaud dans la benzine et le chloroforme.

Il a été préparé par Diehl en ajoutant peu à peu du brome contenant un peu d'iode dans de l'anthracène maintenu au bain-marie, à une température de 120° ; on opère dans un appareil à reflux. Bien que la réaction soit énergique, elle n'est guère terminée qu'au bout de douze heures ; on l'arrête quand il ne se dégage plus d'acide bromhydrique. On fait bouillir le produit dans de l'eau alcalisée, on le fait cristalliser dans le chloroforme ou dans le toluène.

La potasse alcoolique et l'acide nitrique fumant sont sans action sur lui. L'acide sulfurique le dissout à chaud ; mais l'eau le précipite de cette dissolution, qui a une couleur jaunâtre, sans qu'il ait subi aucune altération. Les oxydants le transforment aisément en anthraquinon tétrabromé, fondant à 295-300°.

L'*isomère* β (*Iso-hexabromanthracène*) a été obtenu par Hammerschlag en chauffant au bain-marie, avec une solution alcoolique de soude, le tétrabromure d'anthracène tétrabromé.

Il ne se dissout guère que dans l'huile de naphte, chauffée entre 130 et 160°, dissolvant qui l'abandonne par le refroidissement en beaux cristaux jaunes, sublimables, ne fondant pas encore à 370°.

Il résiste à l'action du brome. Un mélange d'acide nitrique et d'acide chromique le transforme en anthraquinon tétrabromé, corps qui n'est guère soluble que dans le sulfure de carbone, qui ne fond pas encore à 370° et que l'hydrate de soude change en alizarine, sans former de tétraoxyanthraquinon.

10°

Anthracène heptabromé.

Formules { Équiv. . . . . $C^{28}H^3Br^7$
Atom. . . . . $C^{14}H^3Br^7$.

Se forme lorsque l'on chauffe en vase clos, vers 200°, de l'anthracène dibromé

avec du brome et de l'iode (Diehl). On enlève l'iode et l'excès de brome par la potasse et on le fait cristalliser dans le chloroforme.

Aiguilles jaunes, sublimables, ne fondant pas encore à 350°, peu solubles dans la plupart des dissolvants, excepté dans le chloroforme et le sulfure de carbone.

Il est très stable, car il résiste énergiquement à l'action des oxydants.

11°

Anthracène octobromé.

Formules { Équiv. . . . . $C^{28}H^2Br^8$
{ Atom. . . . . $C^{14}H^2Br^8$.

Obtenu par Diehl en chauffant pendant huit jours, au delà de 360°, le corps précédent avec du brome et de l'iode.

Le produit de la réaction est traité par la potasse, puis par le chloroforme bouillant, qui s'empare du dérivé heptabromé non altéré.

Poudre jaune donnant à la sublimation des aiguilles d'un jaune foncé, peu solubles dans la plupart des dissolvants, un peu mieux toutefois dans l'aniline et la nitrobenzine bouillante.

DÉRIVÉS CHLOROBROMÉS.

Indépendamment des dérivés qui précèdent, on connaît un certain nombre de dérivés qui renferment à la fois du chlore et du brome dans leurs molécules.

1°

Tétrabromure d'anthracène dichloré.

Formules { Équiv. . . . . $C^{28}H^8Cl^2,Br^4$
{ Atom. . . . . $C^{14}H^8Cl^2,Br^4$.

Ce corps, signalé par Graebe et Liebermann, prend naissance lorsque l'on soumet l'anthracène dichloré à l'action prolongée des vapeurs de brome (Schwarzer).

Il cristallise dans la benzine en aiguilles nacrées, blanches, fusibles à 166°, très solubles dans la benzine et le chloroforme, beaucoup moins dans l'alcool et dans l'éther.

A 180°, il perd une molécule de brome, une molécule d'acide bromhydrique et se transforme en anthracène dichlorobromé; avec la potasse alcoolique, en anthracène dichlorodibromé.

2°

Anthracène dichlorobromé.

Formules { Équiv. . . . . $C^{28}H^7ClBr$
{ Atom. . . . . $C^{14}H^7ClBr$.

Obtenu par Schwarzer en chauffant pendant longtemps du tétrabromure d'anthracène dichloré entre 180° et 190°.

Il cristallise dans la benzine en petites lamelles d'un jaune verdâtre, fusibles à 168°, solubles dans la benzine et le chloroforme.

5°

Anthracène dichlorodibromé.

Formules { Équiv. . . . . $C^{28}H^6Br^2Cl^2$
{ Atom. . . . . $C^{14}H^6Br^2Cl^2$.

Obtenu par Schwarzer au moyen de la potasse alcoolique et du tétrabromure d'anthracène dichloré.

Il cristallise dans la benzine en petites aiguilles jaunes, fusibles à 251-252°, peu solubles dans l'alcool et dans l'anhydride acétique.

DÉRIVÉS SULFURIQUES.

1°

Acide anthracéno-sulfurique.

Formules { Équiv. . . . . $C^{28}H^{10}S^2O^6$
{ Atom. . . . . $C^{14}H^9(SO^3H)$.

Liebermann conseille de le préparer en chauffant pendant une demi-heure l'anthraquinon-sulfate de sodium, $C^{28}H^8O^4(S^2O^6)$ avec du phosphore et de l'acide iodhydrique ($D = 1,7$) ou encore en chauffant longtemps ce sel avec de l'amalgame de sodium et de l'eau.

En attaquant directement l'anthracène par l'acide sulfurique, à la température de 100°, Liebermann et Graebe ont obtenu un dérivé sulfoconjugué dont le sel de plomb cristallise en aiguilles d'un blanc jaunâtre.

D'après Linke, il existe deux acides anthracéno-sulfuriques isomériques, monobasiques, que l'on obtient de la manière suivante :

Lorsque l'on chauffe au bain-marie une partie d'anthracène avec trois parties d'acide sulfurique, jusqu'à ce qu'une portion de la masse se dissolve avec une couleur brune, puis que l'on sépare par filtration, après addition d'eau, le carbure non attaqué, on obtient un soluté qui, saturé par la céruse, abandonne successivement deux sels α et β, dont on régénère les acides correspondants au moyen de l'acide sulfhydrique.

L'*isomère* α est en prismes ou tablettes d'un jaune clair, très solubles dans l'eau, inaltérables à l'air.

Fondu avec la potasse ou la soude, il donne un phénol, l'*α-anthrol*, $C^{28}H^{10}O^2$, qui cristallise en longues aiguilles, très peu solubles dans l'eau et dans le chloroforme, solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine, se décomposant vers 250° sans entrer en fusion.

L'*isomère* β est en beaux prismes d'un jaune clair, peu solubles dans l'eau. Il

donne avec la potasse caustique le β-*anthrol*, dont les cristaux prismatiques sont un peu plus solubles dans l'alcool et dans l'éther que ceux de l'isomère α.

Ces deux phénols sont isomériques avec l'*anthranol* que Liebermann et Top ont découvert en attaquant l'anthraquinon par le phosphore et l'acide iodhydrique.

En répétant les expériences de Linke, Liebermann n'a obtenu que de l'acide anthracéno-disulfurique.

Lorsque l'on chauffe pendant plusieurs heures l'anthraquinon-disulfite de sodium avec du phosphore et de l'acide iodhydrique (D = 1,7), on voit se déposer par concentration un sel de sodium qui est un dérivé sulfoconjugué de l'hydrure d'anthracène (Liebermann), corps qui prend aussi naissance dans l'attaque du chlorure correspondant par l'amalgame de sodium, en présence de l'eau.

Chauffé avec de la potasse, il fournit de l'anthracène et de l'hydrure d'anthracène; avec l'acide sulfurique, de l'acide anthracéno-disulfurique.

2°

Acide anthracéno-disulfurique.

Formules { Equiv. . . . . $C^{28}H^{10}(S^2O^6)^2$
Atom. . . . . $C^{14}H^8(SO^3H)^2$.

Lorsque l'on attaque l'anthracène à chaud par de l'acide sulfurique, il se forme simultanément deux dérivés disulfuriques isomériques, α et β, le premier prenant surtout naissance à une température peu élevée.

Pour obtenir l'acide α, on chauffe, vers 60°, 160 parties d'anthracène avec 300 parties d'acide sulfurique, pendant une heure environ; on ajoute ensuite de l'eau, on sature le soluté filtré avec de la céruse, et on transforme le sel plombique en sel de sodium. La séparation est facile, car le sel sodique α est beaucoup moins soluble que son isomère, surtout dans une liqueur alcaline (Liebermann).

Pour préparer l'acide β, on chauffe à 100° une partie de carbure avec trois parties d'acide sulfurique, jusqu'à ce que la moitié environ du carbure soit entrée en dissolution; puis on procède à la purification comme précédemment.

Son sel de soude,

$$C^{28}H^8Na^2(S^2O^6)^2 + 3H^2O^2,$$

est très soluble dans l'eau et ce soluté, très étendu, possède une fluorescence bleue.

Indépendamment des deux dérivés disulfuriques qui précèdent, on connaît encore des dérivés analogues qui renferment du chlore ou du brome dans leurs molécules, savoir :

1° L'*acide anthracéno-disulfurique dichloré*, $C^{28}H^8Cl^2(S^2O^6)^2$; en atomes,

$$C^{14}H^6Cl^2(SO^3H)^2,$$

qui s'obtient en chauffant au bain-marie une partie d'anthracène dichloré avec cinq parties d'acide sulfurique fumant.

Cristaux d'un jaune orangé, solubles dans l'eau.

Le soluté aqueux est précipité par les acides sulfurique et chlorhydrique ; il pos-

sède, en solution étendue, une fluorescence bleue, et les sels correspondants se comportent de la même manière.

Les oxydants le transforment en acide anthraquinon-disulfurique ; il en est de même avec l'acide sulfurique (Graebe et Liebermann).

2° L'*acide anthracéno-disulfurique dibromé*, $C^{28}H^{8}Br^{2}(S^{2}O^{6})^{2}$; en atomes,

$$C^{14}H^{6}Br^{2}(SO^{3}H)^{2},$$

qui se prépare avec l'anthracène dibromé et l'acide sulfurique (Perkin).

Son sel de baryum, $C^{28}H^{6}Ba^{2}Br^{2}(S^{2}O^{6})^{2}$, est insoluble dans l'eau.

Il donne par oxydation de l'acide anthraquinon-disulfurique.

2°

PHÉNANTHRÈNE.

$$\text{Formules} \left\{ \begin{array}{ll} \text{Équiv} \ldots\ldots & C^{28}H^{10} = C^{24}H^{8}(C^{4}H^{2}), \\ \text{Atom.} \ldots\ldots & C^{14}H^{10} = \left\{ \begin{array}{l} C^{8}H^{4}-CH \\ C^{6}H^{4}-CH \end{array} \right. \end{array} \right.$$

Lorsque l'on soumet l'anthracène brut à des cristallisations fractionnées dans la benzine et le sulfure de carbone, on sépare divers hydrocarbures, notamment l'acénaphtène et un corps nouveau, le phénanthrène. Ce dernier carbure, purifié par cristallisations dans l'alcool, possède la même composition et la même densité de vapeur que l'anthracène ; il a été découvert par Graebe en 1872. A la même époque, Limpricht est arrivé au même résultat en examinant un échantillon d'anthracène brut. Peu de temps après, Fittig a retrouvé ce carbure et l'a décrit sous le nom de *phénol-naphtaline* ; mais il a reconnu l'identité de ce corps avec celui de Graebe dans un travail publié en commun avec Ostermayer et lui a donné le nom de *phénanthrène*, pour rappeler sa parenté avac l'anthracène et avec le diphényle.

Le phénanthrène prend naissance :

1° Dans la distillation sèche de la houille, ce qui explique sa présence dans les goudrons ;

2° En dirigeant dans un tube chauffé au rouge du toluène, du stilbène ou du dibenzyle (Graebe), le phénanthrène dérivant, par exemple, du stilbène par perte de deux équivalents d'hydrogène :

$$C^{28}H^{12} - H^{2} = C^{28}H^{10} ;$$

ou du dibenzyle, avec formation de toluène :

$$3C^{28}H^{14} = C^{28}H^{10} + 4C^{14}O^{8} ;$$

3° Lorsque l'on fait réagir le sodium sur du bromure d'orthobenzyle bromé (Jakson, White) ;

4° Lorsque l'on fait passer dans un tube chauffé au rouge vif un mélange de vapeurs d'éthylène et de diphényle. Le produit de la réaction, soumis à la distillation fractionnée, fournit de la benzine, du styrolène, de la naphtaline, du diphé-

nyle inaltéré, de l'anthracène (Berthelot), et enfin du phénanthrène, mélangé à une quantité plus ou moins considérable d'anthracène (Barbier) :

$$C^{24}H^{10} + C^{4}H^{4} = C^{24}H^{8}(C^{4}H^{2}) + 2H^{2};$$

5° Par l'action de la chaleur sur le ditolyle liquide, ce qui fournit de l'anthracène et du phénanthrène, mélange qui prend également naissance dans la réaction du styrolène sur la benzine et même de l'éthylène sur la benzine (Barbier).

Barbier résume ainsi qu'il suit ses expériences touchant la génération de ces trois carbures isomères, anthracène, phénanthrène, toluène :

1° Ces trois corps peuvent être formés avec du toluène;

2° On ne réussit pas à les transformer *directement* les uns dans les autres;

3° Leurs trois hydrures isomériques, $C^{28}H^{14}$, fournissent : le benzyle, du toluène par voie humide, du phénanthrène par voie sèche; le ditolyle liquide, de l'anthracène et une petite quantité de phénanthrène; le benzyltoluène, de l'anthracène avec une trace de phénanthrène [1].

Pour le préparer, on soumet à la distillation l'huile de goudron de houille, de manière à recueillir ce qui passe entre 300° et 400°; on fractionne ce produit pour isoler ce qui passe d'abord entre 320° et 350°; puis entre 339° et 342° (Ostermayer, Schmidt); on comprime la masse solide et on la fait cristalliser plusieurs fois dans l'alcool. Avec beaucoup d'alcool, les premiers dépôts sont formés d'anthracène sensiblement pur, corps moins soluble que le phénanthrène, celui-ci restant en dissolution.

L'acide chromique attaquant plus facilement l'anthracène, on peut opérer la purification au moyen d'un mélange de bichromate de potassium et d'acide sulfurique étendu (Anchütz, Schultz). On peut encore dissoudre le phénanthrène dans le xylène, ajouter au soluté 1 partie 1/2 d'acide picrique et porter à l'ébullition : par le refroidissement, le picrate de phénanthrène se dépose; ce précipité, lavé à l'eau, puis séché et pulvérisé, est décomposé par l'ammoniaque. On achève la purification par distillation et par cristallisation dans l'alcool (Graebe).

D'après Schultz, pour séparer le phénanthrène de l'anthracène, il faut traiter le mélange par de l'alcool à 85° bouillant, véhicule qui se charge surtout de phénanthrène; le soluté filtré est additionné d'acide azotique; on chauffe pendant quelque temps, et. par le refroidissement, il se sépare de l'anthracène, de l'anthraquinon dinitré, puis, en dernier lieu, du phénanthrène.

Le phénanthrène ressemble beaucoup à l'anthracène; il se dépose de sa solution alcoolique sous forme de tables incolores, douées d'une faible fluorescence bleue.

Il fond à 96° (Hayduck, Limpricht), à 99°-100° (Graebe) ; il bout à 340° et se sublime facilement.

Il exige pour se dissoudre 46 à 50 parties d'alcool à 95°, à la température de 13-14°; 100 parties d'alcool absolu en dissolvant 2,62 à 16°, et 10,08 à l'ébullition. La benzine en prend le tiers de son poids à 16° et le dissout en toute proportion à l'ébullition (Bechi). Il est d'ailleurs soluble dans l'éther, le sulfure de carbone, l'anhydride acétique; la plupart de ses dissolutions ont une faible fluorescence violette.

1. *Comptes rendus*, t. LXXIX, p. 121.

Lorsque l'on mélange sa dissolution alcoolique avec une dissolution saturée d'acide phénique, il se sépare, par évaporation, de fines aiguilles de picrate de phénanthrène,

$$C^{28}H^{10}C^{12}H^{3}(AzO^{4})^{3}O^{2}.$$

Avec l'alcool bouillant et la benzine bouillante, on obtient par le refroidissement de longs prismes aiguillés, d'un jaune d'or, fusibles à 143° (Fittig, Ostermayer, Hayduck), à 145° (Graebe), solubles à 15° dans 36 à 38 p. d'alcool à 95°, plus facilement dans l'éther, le sulfure de carbone, la benzine.

Lorsqu'on le dissout à chaud dans 4 à 5 p. d'acide acétique glacial et que l'on ajoute peu à peu 2,2 p. d'acide chromique en solution acétique, le mélange s'échauffe, on le porte à l'ébullition pour terminer la réaction. Par une affusion d'eau, il se sépare une masse cristalline qui est du *phénanthraquinon*, $C^{28}H^{8}O^{4}$, corps fusible à 205°, bouillant à 368°, à peine soluble dans l'eau, même bouillante, facilement soluble dans l'éther, la benzine, l'acide acétique cristallisable.

Par une oxydation plus profonde, il se forme de l'acide *diphénique*, $C^{28}H^{10}O^{8}$ (Fittig et Ostermayer).

Lorsque l'on chauffe à 100°, en vase clos, le phénanthraquinon avec une solution aqueuse d'acide sulfureux, il se forme du *phénanthrène-hydroquinon*, $C^{28}H^{10}O^{4}$, corps que les oxydants, comme le chlorure ferrique, l'acide chromique, l'acide nitrique, etc., ramènent à l'état de phénanthraquinon.

Le phénanthrène se dissout à 100° dans l'acide sulfurique concentré, avec formation d'un acide phénanthréno-sulfurique, accompagné d'une petite quantité d'un dérivé disulfurique. On effectue la purification en passant par le sel plombique que l'on décompose par l'hydrogène sulfuré, ce qui met l'acide sulfonique en liberté ; celui-ci constitue une masse cristalline, soluble dans l'eau, dont le sel de calcium cristallise en aiguilles incolores, assez solubles dans l'eau bouillante.

Avec l'acide nitrique, on obtient un dérivé mononitré, $C^{28}H^{9}(AzO^{4})$, et un dérivé dinitré $C^{28}H^{8}(AzO^{4})^{2}$; le premier de ces corps prend naissance lorsque l'on opère à basse température, avec un acide d'une densité de 1,5 ; le second se forme sous l'influence de la chaleur (Graebe). Cette réaction différencie nettement le phénanthrène de l'anthracène.

Tandis que l'anthracène fixe facilement deux équivalents d'hydrogène, ce qui le distingue de la benzine et de la naphtaline, le phénanthrène se rapproche au contraire par là de ces deux derniers carbures : il n'est pas attaqué par l'amalgame de sodium et ne fixe de l'hydrogène que sous l'influence de l'acide iodhydrique, à une température élevée.

Pour réaliser cette addition, on chauffe à 210-240°, pendant 7 à 8 heures, 6 p. d'hydrocarbure avec 7 p. d'acide iodhydrique bouillant à 127° et 1 p. 1/2 de phosphore rouge (Graebe). On obtient ainsi le *tétrahydrure de phénanthrène*, $C^{28}H^{14}$, liquide doué d'une odeur particulière, mais faible, peu soluble dans l'alcool froid, très soluble dans l'alcool bouillant, l'éther, le sulfure de carbone.

Cet hydrure se solidifie dans un mélange réfrigérant et fond au voisinage de zéro ; il bout à 310° ; sa densité est égale à 1,067. Oxydé par l'acide chromique, en solution acétique, il se transforme en phénanthraquinon.

Chauffé avec de l'acide iodhydrique, à une température supérieure à 240°, le

phénanthrène donne des hydrures plus riches en hydrogène, parmi lesquels on a signalé un dérivé $C^{28}H^{18}$, l'*octohydrure de phénanthrène*, liquide bouillant un peu au-dessous de 300° (Graebe).

Barbier, qui a répété ces hydrogénations à la température de 260°, n'a pu obtenir aucun composé défini, mais il a isolé un carbure forménique, $C^{28}H^{30}$, bouillant vers 250°, doué de l'odeur caractéristique des pétroles. En séparant par le refroidissement la partie solide du mélange qui résulte de cette hydrogénation et en soumettant cette partie solide à un chauffage de cinq minutes, en tube clos, à la température du rouge sombre, on peut extraire des tubes de la benzine et du diphényle, accompagnés d'un peu de phénanthrène régénéré. Cette réaction est donc l'inverse de celle qui répond à la synthèse du phénanthrène au moyen de l'éthylène et du diphényle,

$$C^{28}H^{8}(C^{4}H^{2}) + H^{2} = C^{24}H^{10} + C^{4}H^{2};$$

seulement, l'acétylène, qui se forme ici, se change partiellement en benzine, sous l'influence de la température élevée à laquelle s'effectue la décomposition.

D'après Willgerodt, l'anthracène ne s'unit pas à la dinitrochlorobenzine α, mais le phénanthrène s'y combine pour former un corps de la formule

$$C^{28}H^{10}, C^{12}H^{3}Cl\,(AzO^{4})^{2},$$

composé d'addition qui cristallise dans l'alcool en aiguilles orangées, fusibles à 44°; il est évidemment analogue à celui que l'on obtient avec le même dérivé chloronitré et la naphtaline,

$$C^{20}H^{8},\ C^{12}H^{3}Cl(AzO^{4})^{2},$$

corps qui cristallise dans l'alcool en longues aiguilles incolores, fusibles à 78°, solubles dans l'éther et l'acide acétique.

Enfin, d'après Liebermann et Palm, la trinitrochlorobenzine s'unit, molécule à molécule, avec le phénanthrène, aussi bien qu'avec la naphtaline, le stilbène et le fluorène; cette combinaison cristallise en aiguilles d'un jaune-citron, fusibles à 88°.

En résumé, le phénanthrène se rapproche de l'anthracène par la facilité avec laquelle il se transforme en quinon; par la nature instable des composés d'addition qu'il forme avec les halogènes, composés qui se dissocient avec la plus grande facilité en hydracides et en dérivés de substitution; mais il s'en éloigne par la tendance qu'il possède à former des composés nitrés sous l'influence de l'acide nitrique, et des dérivés sulfoconjugués avec l'acide sulfurique.

DÉRIVÉS CHLORÉS.

Le chlore attaque le phénanthrène, dès la température ordinaire, pour donner un produit demi-liquide, mélange de dérivés mono et bisubstitués, difficile à séparer par cristallisation au moyen des dissolvants. On réussit mieux en prenant pour intermédiaire l'acide acétique : le soluté devient rouge, puis bleu, et finalement jaune; après 24 à 48 heures, il se sépare bientôt de petites aiguilles qui enva-

hissent peu à peu toute la dissolution. Ces cristaux constituent le *tétrachlorure de dichlorophénanthracène*,

$$C^{28}H^{8}Cl^{2}, Cl^{4}.$$

Purifié par cristallisation dans l'alcool, ce produit d'addition et de substitution se présente en longs cristaux aciculaires, fusibles à 145°, se décomposant un peu au-dessus de cette température avec dégagement d'acide chlorhydrique en formation de tétrachlorophénanthrène; il est soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine.

1° *Phénanthrène monochloré.*

Formules { Équiv. . . . . $C^{28}H^{9}Cl$
Atom. . . . . $C^{14}H^{9}Cl$.

Obtenu en dirigeant un courant de chlore dans un soluté acétique d'hydrocarbure; on l'enlève par l'éther de la solution acétique, d'où l'on a séparé par l'eau le dérivé dichloré qui prend naissance simultanément.

Liquide huileux, peu stable, soluble dans l'alcool, difficile à obtenir à l'état de pureté.

2° *Phénanthrène dichloré.*

Formules { Équiv. . . . . $C^{28}H^{8}Cl^{2}$
Atom. . . . . $C^{14}H^{8}Cl^{2}$.

L'eau mère, au sein de laquelle se sont déposés les cristaux de tétrachlorure de phénanthrène dichloré, laisse précipiter par l'eau un mélange de dichloro- et de monochlorophénanthrène; lorsque l'affusion est faite lentement, c'est le dérivé dichloré qui se précipite en premier lieu; on le lave à l'éther et on le fait cristalliser dans la benzine.

Il est sous forme de flocons semi-visqueux, très solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine, l'acide acétique, fusibles à basse température et noircissant lorsqu'on les chauffe (Zetter). Comme le précédent, ce dérivé présente donc peu de stabilité.

Le *phénanthrène trichloré* n'a pu être isolé par Zetter.

3° *Phénanthrène tétrachloré.*

Formules { Équiv. . . . . $C^{28}H^{6}Cl^{4}$
Atom. . . . . $C^{14}H^{6}Cl^{4}$.

Pour avoir facilement des dérivés plus chlorés que les précédents, il faut faire intervenir le perchlorure d'antimoine.

Lorsque l'on verse goutte à goutte ce perchlorure sur le phénanthrène, on obtient une masse très colorée. On l'épuise par l'acide chlorhydrique bouillant pour enlever le réactif, puis le résidu est dissous dans l'acide acétique bouillant. En ajoutant de l'eau à cette dissolution, le dérivé tétrachloré brut se précipite; on le purifie par cristallisation dans l'éther ou dans la benzine.

Il se forme encore lorsque l'on chauffe le tétrachlorure de dichlorophénanthrène, ou mieux lorsqu'on attaque ce corps par la potasse alcoolique :

$$C^{28}H^{8}Cl^{2}Cl^{4} + 2KHO^{2} = 2KCl + 2H^{2}O^{2} + C^{28}H^{6}Cl^{4}.$$

Il cristallise en aiguilles courtes, peu solubles dans l'acide acétique froid, encore moins dans l'alcool, solubles dans l'éther et la benzine.

Il fond à 171-172°. A une température plus élevée, elle se sublime en lamelles jaunâtres, mais en laissant un léger dépôt charbonneux ; il est inattaquable par la potasse alcoolique, même à l'ébullition.

4° *Phénanthrène hexachloré.*

Formules { Équiv. . . . . $C^{28}H^{4}Cl^{6}$
{ Atom. . . . . $C^{14}H^{4}Cl^{6}$.

On l'obtient en traitant, vers 280-300°, le phénanthrène ou l'un de ses dérivés chlorés par une quantité calculée de chlorure d'antimoine ; on l'isole et on le purifie comme le précédent.

Il se sublime en aiguilles légères, incolores, fondant sans altération à 249-250°. Il est peu soluble dans l'alcool et dans l'éther ; l'acide acétique bouillant le dissout un peu mieux.

5° *Phénanthrène octochloré.*

Formules { Équiv. . . . . $C^{28}H^{2}Cl^{8}$
{ Atom. . . . . $C^{14}H^{2}Cl^{8}$.

Obtenu par Zetter en chauffant à 200° le phénanthrène libre ou déjà chloré avec le perchlorure d'antimoine en excès.

Il se dépose de ses dissolutions en cristaux grenus, mal définis, sublimables en aiguilles jaunes, qui ne fondent qu'à 270-280°. Il est à peine soluble dans l'alcool et dans l'éther, un peu mieux dans l'acide acétique bouillant, facilement dans la benzine.

Chauffé un peu au-dessus de 200° avec du perchlorure d'antimoine, il donne de la benzine perchlorée (Zetter) ; vers 270°, la décomposition est complète, la masse renfermant surtout de la benzine perchlorée et du perchlorure de carbone (Ruoff). Dans ces réactions, il ne se forme pas de diphényle perchloré (Merz, Weith).

DÉRIVÉS BROMÉS.

Hayduck a préparé un dibromure de phénanthrène en traitant par le brome une solution sulfocarbonique de phénanthrène. Ce dérivé lui a ensuite servi de point de départ pour obtenir les dérivés mono, bi et trisubstitués.

1° *Dibromure de phénanthrène.*

Formules { Équiv. . . . . $C^{28}H^{10}Br^2$
{ Atom. . . . . $C^{14}H^{10}Br^2$.

Se forme lorsque l'on ajoute peu à peu du brome dans la dissolution sulfocarbonique de phénanthrène (Hayduck, Fittig et Ostermayer).

Cristaux prismatiques, aplatis, peu stables, fondant à 98° en dégageant de l'acide bromhydrique, avec un fort bouillonnement.

Chauffé seul avec de l'eau, dans un tube scellé, ou traité par l'acétate d'argent en solution acétique, il se dédouble avec formation d'acide bromhydrique et de phénanthrène monobromé; avec la potasse alcoolique, il régénère le phénanthrène; il en est de même avec une solution alcoolique de cyanure de potassium (Auschütz).

2° *Phénanthrène monobromé.*

Formules { Équiv. . . . . $C^{28}H^{9}Br$
{ Atom. . . . . $C^{14}H^{9}Br$ = { C^6H^4 - CH
{ C^6H^4 -CBr.

Obtenu par Hayduck en chauffant le bromure à une température de 100°.

Prismes minces, fusibles à 63°, sublimables sans décomposition, distillant au-dessus de 360°, solubles dans l'acide acétique et le sulfure de carbone (Limpricht, Hayduck).

Il est inattaquable par la potasse alcoolique. Oxydé par l'acide chromique, en solution acétique, il donne du phénanthraquinon; l'amalgame de sodium le ramène à l'état de phénanthrène.

3° *Phénanthrène dibromé.*

Formules { Équiv. . . . . $C^{28}H^{8}Br^2$
{ Atom. . . . . $C^{14}H^{8}Br^2$.

Lorsque l'on additionne de brome une solution éthérée de phénanthrène, la réaction est lente à se manifester : au bout de 24 heures, le liquide est peuplé de petites aiguilles α, l'eau mère abandonnant ensuite à l'évaporation des cristaux tabulaires bien formés, constituant un isomère β.

L'isomère α près plusieurs cristallisations dans l'alcool, se présente sous la forme de longues aiguilles incolores, sublimables, fusibles à 146-148°, solubles dans l'alcool, l'éther et surtout dans la benzine, inaltérables par la potasse alcoolique.

L'isomère β cristallise en tables fusibles à 158°, non sublimables, plus solubles dans l'alcool et dans l'éther que les cristaux précédents.

Il cristallise bien dans la benzine; il n'est pas attaqué par la potasse alcoolique (Zetter).

En bromant le phénanthrène par l'intermédiaire du sulfure de carbone, Lim-

pricht et Hayduck ont obtenu une petite quantité d'un dérivé dibromé, fusible à 202°, peu soluble dans l'alcool, un peu mieux dans l'acide acétique bouillant, qui l'abandonne sous forme d'une poudre cristalline, soluble dans le sulfure de carbone.

4°

Phénanthrène tribromé.

Formules { Équiv. . . . . $C^{28}H^{7}Br^{3}$
Atom. . . . . $C^{14}H^{7}Br^{3}$.

Obtenu par Hayduck en chauffant le phénanthrène dibromé avec du brome.

Il cristallise dans l'acide acétique en fines aiguilles, soyeuses, fusibles à 126°. Il a été reproduit par Zetter avec les caractères qui lui ont été assignés par Hayduck.

5°

Phénanthrène tétrabromé.

Formules { Équiv. . . . . $C^{28}H^{6}Br^{4}$
Atom. . . . . $C^{14}H^{6}Br^{4}$.

Il a été préparé par Zetter en chauffant en vase clos, à 200-210°, le phénanthrène avec 4 molécules de brome. Après 12 heures d'action, on traite la masse par la soude pour la décolorer et on l'épuise par la benzine : l'addition de l'alcool au soluté benzinique sépare le tétrabromure en flocons jaunâtres, que l'on purifie par cristallisation dans l'acide acétique, puis par sublimation.

Il se présente alors sous la forme de petits grains cristallins mal définis, sublimables en aiguilles jaunes, fusibles à 183-185°. Il est à peine soluble dans l'alcool et dans l'éther, un peu mieux dans l'acide acétique, surtout à chaud, assez soluble dans la benzine et le toluène.

6°

Phenanthrène hexabromé.

Formules { Équiv. . . . . $C^{28}H^{4}Br^{6}$
Atom. . . . . $C^{14}H^{4}Br^{6}$.

Se forme lorsqu'on attaque le carbure à 280° par le brome, en présence d'un peu d'iode.

Ses cristaux, qui sont mal définis, peuvent être sublimés en aiguilles blanches, plumeuses, fondant à 245° ; ils sont à peine solubles dans la benzine et dans l'éther ; leurs meilleurs dissolvants sont l'acide acétique et la benzine.

7°

Phénanthrène heptabromé.

Formules { Équiv. . . . . $C^{28}H^{3}Br^{7}$
{ Atom. . . . . $C^{14}H^{3}Br^{7}$.

Préparé par Zetter en traitant le phénanthrène ou ses dérivés bromés par un excès de brome, additionné d'iode. On chauffe en vase clos, à 360°, pendant 50 à 60 heures, et on procède à la purification comme pour le dérivé tétrabromé.

Il se dépose de ses dissolutions sous forme de grains confusément cristallisés, sublimables en aiguilles jaunes qui fondent au-dessus de 270°.

Il est insoluble dans l'alcool, assez soluble dans la benzine. Il est très stable, car on peut le chauffer avec du brome à une haute température sans qu'il éprouve d'altération.

DÉRIVÉS NITRÉS.

L'acide nitrique réagit sur le phénanthrène en donnant naissance à des dérivés nitrés qui ont été surtout étudiés par Graebe et Schmidt.

1°

Phénanthrène mononitré.

Formules { Équiv. . . . . $C^{28}H^{9}(AzO^{4})$
{ Atom. . . . . $C^{14}H^{9}(AzO^{2})$.

D'après Schmidt, lorsqu'on traite le phénanthrène par de l'acide azotique, il se forme trois phénanthrènes mononitrés isomériques α, β, γ.

On mêle une partie de carbure avec 4 fois son poids de sable, on ajoute 8 parties d'acide nitrique d'une densité égale à 1,35, et on abandonne le mélange à lui-même, à la température ordinaire, pendant trois ou quatre jours. On lave le produit à l'eau, puis avec une dissolution étendue de soude ; on l'épuise alors à l'ébullition avec de l'alcool à 90° : les trois isomères se déposent successivement de cette dissolution alcoolique.

Le *dérivé* α, qui est le plus abondant et qui reste volontiers liquide, pour peu qu'il renferme quelques impuretés, cristallise en petites aiguilles jaunes, fusibles à 73-75°. Attaqué par l'acide chromique, en solution acétique, il se transforme en phénanthraquinon nitré ; par une solution alcoolique d'ammoniaque, en un dérivé amidé, $C^{28}H^{9}(AzH^{2})$, qui cristallise en petits feuillets jaunâtres, insolubles dans l'eau (Schmidt).

Le *dérivé* β, peu abondant, est un peu moins soluble dans l'éther que le précédent ; il est aussi plus difficilement oxydable ; son soluté alcoolique, réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique, fournit un amide qui cristallise en petites feuilles, jaunes, brillantes.

Le *dérivé* γ cristallise dans l'acide acétique en petits feuillets brillants, fusibles à 170-171°. Il est moins soluble dans l'alcool et dans l'éther que ses isomères.

2°

Phénanthrène dinitré.

Formules { Équiv. . . . . $C^{28}H^{8}(AzO^{4})^{2}$
Atom. . . . . $C^{14}H^{8}(AzO^{2})^{2}$.

Obtenu par Graebe en chauffant à 100° le phénanthrène avec l'acide azotique concentré.

Il se dépose de sa solution acétique bouillante en petits cristaux jaunes, fusibles à 150-160°.

3°

Nitrobromo-phénanthrène.

Formules { Équiv. . . . . $C^{28}H^{8}Br(AzO^{4})$
Atom. . . . . $C^{14}H^{8}Br(AzO^{2})$.

Obtenu par Anschütz en oxydant à chaud par l'acide azotique le bromophénanthrène en solution acétique.

Lorsque la réaction est terminée, on ajoute de l'eau, ce qui précipite un mélange contenant au moins deux corps différents ; on dessèche ce produit et on l'épuise par le sulfure de carbone ; il se dissout un corps jaune clair et il reste comme résidu un corps rouge qui n'a pas été autrement examiné.

Le dérivé bromononitré, qui s'est dissous, est du reste très peu soluble dans le sulfure de carbone et peut être purifié par plusieurs cristallisations dans ce véhicule; il est assez soluble dans l'éther.

Il cristallise en petits prismes transparents, fusibles à 195-196°, sublimables en longues aiguilles. Anschütz lui donne pour formule rationnelle dans la théorie atomique :

$$\begin{array}{l} C^{6}H^{4} \quad\quad\quad - CH \\ \vert \quad\quad\quad\quad\quad\quad\;\; \vert \\ C^{6}H^{3}(AzO^{2}) - CBr. \end{array}$$

D'après Japp, en se dissolvant dans l'acide sulfurique, le phénanthrène engendre deux acides sulfoconjugués, isomériques et monobasiques. Fischer a décrit un dérivé disulfurique.

DÉRIVÉS SULFURIQUES.

1°

Acide phénanthréno-sulfurique.

Formules { Équiv. . . . . $C^{28}H^{10}(S^2O^6)$
{ Atom. . . . . $C^{14}H^9(SO^3H)$.

Syn. : *Acide phénanthrène-sulfureux.*

Suivant Graebe, ce corps prend naissance, en même temps qu'un peu de l'acide bisulfoconjugué, lorsqu'on chauffe le phénanthrène à 100° avec son poids d'acide sulfurique concentré. On le convertit en sel de baryum ou de plomb que l'on purifie par cristallisation. Le sel plombique décomposé par l'hydrogène sulfuré, fournit l'acide lui-même sous forme d'une masse cristalline, peu soluble dans l'eau froide, encore moins soluble en présence d'un acide.

Il donne de l'acide phtalique lorsqu'on l'oxyde à l'aide d'une dissolution alcoolique de caméléon (Anschütz, Japp).

Le sel de calcium, $C^{28}H^9CaS^2O^6,2H^2O^2$; en atomes,

$$(C^{14}H^9SO^3)^2Ca + 4H^2O,$$

cristallise en petites aiguilles incolores, assez solubles dans l'eau bouillante.

En chauffant pendant 3 heures le phénanthrène avec le double de son poids d'acide sulfurique, à la température de 170°, Morton a obtenu un dérivé qu'il considère comme un isomère β, cristallisant en aiguilles fines, brillantes, facilement solubles dans l'eau et dans l'alcool, donnant par fusion avec la potasse un phénol cristallisé, $C^{28}H^{10}O^2$, fusible à 112° (*Phénanthrol* de Rehs). Ses sels sont beaucoup plus solubles que ceux de l'acide α, décrits par Graebe.

Lorsqu'on chauffe à 100° le phénanthrène monobromé avec son poids d'acide sulfurique, on obtient un dérivé sulfonique bromé qui a pour formule $C^{28}H^9Br(AzO^4)$, difficile à obtenir à l'état de pureté. Il paraît posséder un isomère dont le sel potassique est très soluble dans l'eau (Anschütz, Siminski).

2°

Acide phénanthréno-disulfurique.

Formules { Équiv. . . . . $C^{28}H^{10}(S^2O^6)^2$
{ Atom.. . . . . $C^{14}H^8(SO^3H)^2$.

Syn. : *Acide phénanthrène-disulfonique.*

Il a été préparé par Fischer de la manière suivante : On chauffe pendant une demi-heure environ, au bain-marie, 1 partie de phénanthrène avec 4 parties d'acide pyrosulfurique du commerce ; on ajoute le carbure peu à peu, en ayant soin d'agiter continuellement le mélange. On transforme le dérivé disulfurique en sel de

plomb que l'on décompose par l'hydrogène sulfuré, après plusieurs purifications. On concentre le soluté au bain-marie, on reprend le résidu par l'alcool, on filtre et on évapore la solution alcoolique.

On peut aussi opérer la purification au moyen du sel de baryum que l'on décolore par le noir animal et dont on précipite le soluté par l'acétate de plomb ; on décompose ensuite le précipité par l'hydrogène sulfuré.

Sirop d'un brun jaunâtre, à saveur très acide et amère, difficilement cristallisable.

Ses sels sont en général très solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool et dans l'éther.

Le sel potassique, obtenu en précipitant par l'alcool l'acide libre saturé par le carbonate de potassium, donne avec la potasse en fusion un dérivé phénolique très oxydable, dont la solution alcaline se colore rapidement au contact de l'air. En le distillant avec le cyanure de potassium, ou mieux avec du ferrocyanure de potassium desséché, on obtient un nitrile peu volatil, cristallisant à chaud dans l'alcool en paillettes jaunes, donnant à la saponification un acide qui paraît susceptible de former avec la résorcine une combinaison analogue à la fluorescéine.

3°

TOLANE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{28}H^{10}$
{ Atom. . . . . $C^{14}H^{10} = C^6H^5\text{-}C \equiv C\text{-}C^6H^5$.

Le tolane, isomère de l'anthracène et du phénanthrène, a été découvert par Limpricht et Schwanert en chauffant pendant 10 à 12 heures, à la température de 150°, le bromure de stilbène avec la potasse alcoolique :

$$C^{28}H^{12}Br^2 + 2KHO^2 = 2KBr + 2H^2O^2 + C^{28}H^{10}.$$

On arrive au même résultat en remplaçant le bromure par le chlorure (Fittig).

Zinin l'a obtenu en attaquant à 200° le chlorobenzyle par le perchlorure de phosphore, ce qui fournit le tétrachlorure de benzyle,

$$C^{28}H^{10}Cl^2O^2 + PhCl^5 = PhCl^3O^2 + C^{28}H^{10}Cl^4,$$

corps identique avec le tétrachlorure de tolane ; car, traité par l'alcool et l'amalgame de sodium, il perd tout son chlore et donne du tolane :

$$C^{28}H^{10}Cl^4 + 2\,Na^2 = 4\,NaCl + C^{28}H^{10}.$$

La désoxybenzoïne, $C^{28}H^{12}O^2$, traitée par le perchlorure, de phosphore, fournit un composé chloré, $C^{28}H^{11}Cl$, auquel la potasse alcoolique enlève de l'acide chlorhydrique, d'où résulte du tolane (Zinin) :

$$C^{28}H^{11}Cl - HCl = C^{28}H^{10}.$$

Suivant Pfankuck, lorsque l'on distille du benzoate de baryum avec du soufre, on obtient de la benzine, du sulfure de tolane et du tolane, dernier corps que l'on

purifie sur du plomb divisé[1], et qui prend naissance d'après l'équation suivante :

$$2C^{14}H^{5}BaO^{4} + S^{2} = S^{2}Ba^{2}O^{8} + C^{28}H^{10}.$$

Le tolane cristallise dans l'alcool en prismes lamelleux; dans l'éther, en gros cristaux transparents, qui fondent à 60° et qui peuvent être distillés sans décomposition.

Il est peu soluble dans l'alcool froid, très soluble dans l'éther.

Chauffé à 180° avec de l'acide iodhydrique et du phosphore, il reproduit son générateur, le stilbène (Barbier); il fixe directement le chlore et le brome. Lorsqu'on l'oxyde par l'acide chromique, il engendre de l'acide benzoïque (Liebermann, Homeyer).

Il se dissout dans l'acide sulfurique fumant en formant un dérivé sulfoconjugué, que la potasse en fusion transforme en phénol et en acide benzoïque. Les sels de baryum et de calcium sont amorphes et très solubles dans l'eau (Limpricht, Schwanert).

DÉRIVÉS BROMÉS ET CHLORÉS.

1°

Dichlorure de tolane.

Formules	Équiv.	$C^{28}H^{10}Cl^{2}$
	Atom.	$C^{14}H^{10}Cl^{2} = (C^{6}H^{5}\text{-}CCl)^{2}$.

Il existe sous deux formes isomériques, α et β.

1° *Dichlorure de tolane* α. — Il prend naissance lorsque l'on amène un courant de chlore dans une solution chloroformique de tolane (Liebermann, Homeyer). Il se forme encore, en même temps que son isomère, lorsque l'on attaque le stilbène par le perchlorure de phosphore, à la température de 180° (Limpricht, Schwanert), ou en réduisant le tétrachlorure de tolane par le zinc en poudre (Zinin).

Il cristallise dans l'alcool en tablettes rhomboïdales ou en cristaux analogues à ceux du salpêtre, fondant à 143°, solubles dans 10 p. d'alcool à 95°, solubles dans l'éther et dans l'acide acétique, distillables sans décomposition. Il reproduit son générateur lorsqu'on l'attaque par la potasse alcoolique, à la température de 180°, ou lorsqu'on le traite par l'amalgame de sodium.

L'acétate d'argent est sans action sur lui, même à la température de 200°[2].

2° *Dichlorure de tolane* β. — Il se forme, mélangé avec la moitié environ de son poids du corps précédent, lorsque l'on fait bouillir une dissolution alcoolique de tétrachlorure de tolane avec de la poudre de zinc; le même mélange se produit encore dans l'attaque du stilbène, à 180°, par le perchlorure de phosphore (Limpricht et Schwanert).

Il cristallise en longues aiguilles ou en prismes hexagonaux, fusibles à 63°, so-

1. *Bulletin de la Société chimique*, t. XVI, p. 315, 1871.
2. *Ibid.*, t. XV, p. 262, 1871.

lubles en toute proportion dans l'alcool bouillant. Il se comporte vis-à-vis des réactifs comme son isomère.

Par distillation, les deux dérivés α et β peuvent se transformer partiellement l'un dans l'autre (Limprichte t Schwanert).

2°

Chlorure de tolane chloré.

Formules { Équiv. . . . . $C^{28}H^{9}Cl^{3}$
Atom. . . . . $C^{14}H^{9}Cl^{3}$.

Soumis à l'action du perchlorure de phosphore, additionné d'un peu d'oxychlorure, le tolane engendre deux composés isomériques répondant à ces formules : l'un en aiguilles jaunes, fusibles à 137-145°; l'autre, en prismes blancs, brillants, fusibles à 150°.

3°

Tétrachlore de tolane.

ormules { Équiv. . . . . $C^{28}H^{10}Cl^{4}$
Atom. . . . . $C^{14}H^{10}Cl^{4} = C^{6}H^{5}\text{-}CCl^{2}\text{-}CCl^{2}\text{-}C^{6}H^{5}$.

Il se forme lorsque l'on traite la chlorobenzine par le perchlorure de phosphore ou même le benzile par le même réactif en excès (Zinin) :

$$C^{28}H^{10}O^{4} + 2PhCl^{5} = 2PhCl^{3}O^{2} + C^{28}H^{10}Cl^{4}.$$

En préparant le trichlorure de benzényle par l'action du chlore sur le toluène bouillant, Liebermann et Homeyer ont obtenu une masse cristalline qui, purifiée dans le toluène bouillant, se présente sous la forme de beaux cristaux incolores, brillants, donnant à l'analyse des chiffres concordant avec la formule $C^{28}H^{10}Cl^{4}$; ce corps est identique avec le dérivé de Zinin.

Le tétrachlorure de tolane cristallise en pyramides rhombiques transparentes, devenant opaques à 100°. Il fond à 163°. Il est pur, soluble dans l'alcool et dans l'éther, très soluble, surtout à l'ébullition, dans la benzine ou le toluène.

Il présente une stabilité remarquable vis-à-vis des oxydants, notamment de l'acide azotique et de l'acide chromique; il résiste même à l'oxyde d'argent et à la potasse. L'eau, l'alcool, l'éther ne l'attaquent qu'au delà de 200°; l'acide sulfurique concentré le décompose vers 160-170°; sa solution benzénique n'est pas attaquée par le sodium, même à l'ébullition. Toutefois, l'hydrogène naissant l'attaque assez facilement et la poudre de zinc décompose rapidement sa solution alcoolique bouillante (Zinin); dans le premier cas, il régénère le tolane, en même temps qu'un peu de benzile et de stilbène prennent naissance; dans le second, il engendre les deux dichlorures isomériques qui précèdent. Avec la poudre de zinc seule, on obtient du stilbène.

Dibromure de tolane.

Formules { Équiv. . . . . $C^{28}H^{10}Br^2$
{ Atom. . . . . $C^{14}H^{10}Br^2$.

Le tolane forme avec le brome deux bromures isomériques : l'un α, cristallisable en petites aiguilles fusibles à 200-205°, peu solubles dans l'alcool froid, plus aisément dans l'éther (Limpricht et Schwanert); l'autre β, qui cristallise en longues aiguilles cassantes, fusibles à 64° (Jena).

Ces corps s'obtiennent en ajoutant du brome dans une solution éthérée de tolane, le dérivé β ne se produisant qu'en petite quantité. Ils se transforment, d'ailleurs, partiellement l'un dans l'autre, lorsqu'on les chauffe avec de l'eau à une température comprise entre 170° et 180°. A 200°, dans les mêmes conditions, ils se décomposent en tolane, benzile et acide bromhydrique. Avec la potasse alcoolique ou l'amalgame de sodium, ils reproduisent le carbure générateur :

$$2C^{28}H^{10}Br^2 + 2H^2O^2 = C^{28}H^{10}O^4 + C^{28}H^{10} + 4HBr.$$

Par la distillation sèche, le bromure β se transforme presque complètement en bromure α, tandis que ce dernier, par contre, dans les mêmes circonstances, ne subit presque pas de modification.

Lorsque l'on chauffe ces bromures à 120° avec de l'acétate d'argent et de l'acide acétique, il se forme à la fois du benzile, du tolane, et un dérivé acétique, $C^{28}H^9Br(C^4H^4O^4)$, fondant à 107°. Mais si l'on porte la température à 145°, on n'obtient que les deux premiers composés.

4°

SYNANTHRÈNE ET ISOANTHRACÈNE.

Indépendamment des trois carbures isomères qui viennent d'être décrits, anthracène, phénanthrène et tolane, on a encore signalé l'existence de deux autres corps répondant à la formule $C^{28}H^{10}$, savoir, le *synanthrène* ou *phosène* et l'*isoanthracène*.

Le synanthrène a été retiré par Zedler de l'anthracène brut. Pour l'obtenir, on épuise ce dernier corps avec de l'éther acétique; l'éther distillé, on traite le résidu, d'abord par de l'alcool à 40° B., puis par de la benzine, à froid, qui s'empare du carbure. On évapore la benzine, on lave le résidu avec de l'acide acétique froid, et on le fait cristalliser dans la ligroïne.

Il se présente alors en petites lamelles d'un blanc jaunâtre, fondant à 189-195°. Oxydé par l'acide chromique, en présence de l'acide acétique, il donne de l'anthraquinon. Il se combine directement au brome pour former un dibromure très instable.

Son dibromure, $C^{28}H^{10}Br^2$, cristallise en aiguilles très petites d'un jaune clair, peu solubles à froid dans l'alcool, se dissolvant beaucoup mieux dans la benzine que l'anthracène dibromé.

D'après Fritzsche, on peut isoler de l'anthracène brut un carbure, $C^{28}H^{10}$, le *phosène*, corps qui fond à 193°, plus soluble dans l'alcool et dans l'éther que l'anthracène. Sa solution benzénique, exposée au soleil, se polymérise à la manière de l'anthracène, pour fournir le *paraphosène*, corps susceptible de reproduire son générateur par simple fusion.

J. Zetter admet l'identité du phosène avec le synanthrène.

D'après Barbier, le phosène n'est qu'un mélange de phénanthrène et d'anthracène.

On obtient l'isoanthracène lorsque l'on dirige dans un tube chauffé au rouge le carbure $C^{30}H^{20}$, dérivé du toluène et du chlorure de benzyle; ou encore, lorsque l'on soumet à la distillation le dérivé $C^{42}H^{16}O^{4}$, qui se forme par l'oxydation du même carbure.

Il est sous forme de petits cristaux brillants, jaunâtres, fusibles à 133°,5-134°,5, difficilement sublimables. Il est beaucoup plus soluble dans les dissolvants que l'anthracène. Avec l'acide chromique, en solution acétique, il donne un quinon, $C^{28}H^{8}O^{4}$, qui fond à 211-212° (Weber, Zincke).

II

CARBURES $C^{30}H^{12}$.

1°

Méthylanthracène.

Formules { Équiv. . . . . $C^{30}H^{12} = C^{28}H^{8}(C^{2}H^{4})$
Atom. . . . . $C^{15}H^{12} = C^{14}H^{9}(CH^{3})$.

Il a été trouvé dans le goudron de houille par Japp et Schultz. C'est un carbure très analogue à l'anthracène par ses propriétés physiques. Il prend naissance dans plusieurs circonstances :

Lorsqu'on dirige dans un tube incandescent du diméthylphénylméthane (Weiler), ou du ditolyléthane (Fischer);

En distillant, avec la poudre de zinc, de l'émodine, $C^{30}H^{10}O^{10}$; de l'acide chrysophanique, $C^{30}H^{10}O^{8}$ (Liebermann); de l'acide abiétinique ou de la résine de benjoin (Ciacimian).

Schultz a observé sa formation dans l'action de la chaleur rouge sur l'essence de térébenthine.

Lorqu'on fractionne du goudron de houille, de manière à isoler les portions qui constituent le phénanthrène brut, puis que l'on sépare la plus grande partie de l'anthracène par des oxydations partielles et répétées, à l'aide du bichromate de potassium et de l'acide sulfurique, on obtient finalement un résidu vaporisable dans un courant de vapeur d'eau. Ce produit distillé, par cristallisation dans l'alcool, donne des eaux mères brunes contenant, avec un peu de phénanthrène, un corps qui bout au-dessus de 360°. Ce corps, cristallisé de nouveau dans l'alcool, constitue des lamelles jaunes, fondant à 199-200° en un liquide doué d'une fluoresence verte très marquée. C'est le méthylanthracène sensiblement pur.

Il se sublime au-dessus de 100° en lamelles qui, lorsqu'elles sont blanches, possèdent une fluoresence bleue. Chauffé avec du sodium, il se colore en rouge, mais cette réaction paraît due à la présence de quelques traces de matières étrangères.

Il est peu soluble dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique, l'acétone, la ligroïne, plus facilement dans le sulfure de carbone, la benzine, le chloroforme.

Avec l'acide picrique, il donne une combinaison qui cristallise en longues aiguilles d'un rouge foncé, décomposables par l'eau et par l'alcool.

Oxydé par l'acide chromique, il fournit un acide anthraquinon-carboxylique $C^{30}H^{8}O^{8}$, qui est tout à fait caractéristique (Fischer), corps sans doute identique avec celui qui a été préparé par Van Rath et Liebermann en oxydant de l'acide anthracène-carboxylique.

Lorsqu'on chauffe sa solution alcoolique avec de l'acide nitrique concentré, puis que l'on chasse en partie l'alcool, on obtient par une affusion d'eau un précipité cristallin jaune, que l'on peut purifier par sublimation. C'est le *méthylanthraquinon*, corps qui se présente sous la forme de lamelles jaunes ou d'aiguilles entre-croisées.

Le *méthylanthraquinon* fond à 162-163°. Il est soluble dans l'éther, l'acétone, le chloroforme; l'alcool bouillant l'abandonne par refroidissement en petites aiguilles jaunes, insolubles dans la benzine et l'acide acétique.

Chauffé au bain-marie avec du brome, en solution sulfocarbonique, le méthyl-anthraquinon fournit un dérivé bromé que la potasse fondante, vers 180-200°, transforme en une matière colorante rouge, analogue à l'alizarine.

Pour obtenir ce dernier produit, il est préférable de passer par le dérivé sulfo-conjugué. A cet effet, on chauffe le méthylanthraquinon, à 250-270°, avec 5 ou 6 fois son poids d'acide sulfurique fumant, on ajoute de l'eau, on neutralise par le carbonate de baryum et on filtre bouillant. On transforme ensuite le sel de baryum en sel potassique que l'on décompose à 200° par un excès de potasse caustique; on achève la purification comme pour l'alizarine. Cette matière colorante se sublime au delà de 200° en cristaux rouges; elle se dissout dans les alcalis en bleu violet; son point de fusion est situé vers 250°, alors que l'alizarine fond à 275-277° (Liebermann).

La formation de cette matière colorante, la méthylalizarine, $C^{30}H^{10}O^{8}$, distingue nettement le méthylanthracène de l'anthracène.

Lorsqu'on ajoute peu à peu du brome dans une dissolution sulfocarbonique de méthylanthracène, on obtient un *dérivé dibromé*, $C^{30}H^{10}Br^{2}$, qui cristallise en aiguilles jaunes, fusibles à 156° (Fischer), à 138-140° (Liebermann, Zeidler).

Ce dérivé, attaqué par le brome, fournit à son tour du *méthylanthracène tétrabromé*, $C^{30}H^{8}Br^{4}$, qui cristallise dans le toluène en aiguilles jaunes et que l'acide nitrique fumant transforme un méthylanthraquinon dibromé, $C^{30}H^{8}Br^{2}O^{4}$.

En étudiant des résidus d'aniline, Zeidler et Wachendorff ont isolé un carbure qu'ils considèrent comme un méthylanthracène.

Ce corps cristallise dans l'alcool en paillettes jaunâtres, brillantes, très minces, sublimables, fondant à 208-210°, donnant par oxydation un quinon sous forme de petites aiguilles fusibles à 160-162°.

En outre, ces deux chimistes ont étudié un méthylanthraquinon qu'ils considèrent comme différent du précédent, car il fond à 177-179° et se dépose de sa solution

alcoolique sous formes d'aiguilles jaunâtres, fines, sublimables en cristaux aiguillés, sensiblement incolores.

2°

Méthanthracène.

Par la distillation de 1 p. d'acide podocarpinique, $C^{34}H^{22}O^6$, avec 25 à 30 p. de poudre de zinc, Oudemans a obtenu un carbure isomère avec le précédent, le *méthanthracène*, $C^{30}H^{12}$. On le purifie par cristallisation dans l'alcool, puis par sublimation.

Il est sous forme de cristaux incolores, à fluorescence violette, fondant à 117°, bouillant au delà de 360°; il est peu soluble à froid dans l'alcool, très soluble dans l'alcool bouillant, le sulfure de carbone, l'acide acétique.

Avec l'acide chromique, en solution acétique, il se transforme en méthanthraquinon, $C^{30}H^{10}O^4$.

Il se combine à l'acide picrique en fournissant un picrate,

$$C^{30}H^{12}C^{12}H^3(AzO^4)^3O^2,$$

qui cristallise en aiguilles orangées, fusibles à 117°, décomposables par l'alcool.

III

CARBURES $C^{32}H^{14}$.

1°

Diméthylanthracène.

Formules { Équiv.. . . . . $C^{32}H^{14} = C^{28}H^8[C^2H^2(C^2H^4)]$
Atom.. . . . . $C^{16}H^{14} = C^{14}H^8(CH^3)^2$.

Limpricht ayant obtenu de l'anthracène par l'action de l'eau sur le chlorure de benzyle, Van Dorp a répété la même expérience, en vue d'obtenir le diméthylanthracène, sur le chlorure de xylyle, $C^{16}H^9Cl$, préparé au moyen du chlore et du xylène bouillant du goudron de houille.

En chauffant ce chlorure avec de l'eau, à la température de 210°, il se forme une huile aromatique brune, qui ne cède presque rien à la distillation au-dessous de 230°; vers le point d'ébullition du mercure, il passe un liquide jaune clair, puis un corps cristallin, et, en dernier lieu, un produit demi-fluide. Isolés par expression et par des cristallisations répétées dans l'acide acétique, les cristaux présentent la composition du diméthylanthracène. Quant à la partie liquide, elle se transforme partiellement dans ce dernier corps lorsqu'on fait circuler ses vapeurs dans un tube rempli de pierre ponce et chauffé au rouge; comme il se dégage de l'hydrogène dans cette réaction, ce liquide est sans doute un carbure $C^{32}H^{18}$, qui prend naissance, en même temps que le diméthylanthracène, d'après l'équation suivante :

$$4C^{16}H^9Cl = 4HCl + C^{32}H^{14} + C^{32}H^{18}.$$

Le diméthylanthracène se rapproche de l'anthracène par ses propriétés physiques : il se sublime en lamelles incolores, douées d'une fluorescence bleue-violette, fusibles vers 200°, se comportant avec les dissolvants comme l'anthracène lui-même.

Il ne paraît pas susceptible de se combiner à l'acide picrique.

L'acide chromique, en solution acétique, donne un produit d'oxydation fondant à 153°, sublimables en aiguilles jaunes, probablement le diméthylanthraquinon. Toutefois le dérivé sulfoconjugué, traité par la potasse en fusion, ne donne pas de corps analogue à l'alizarine ; il se forme seulement un composé violet qui n'a qu'une existence éphémère.

Une solution sulfocarbonique de diméthylanthracène fournit avec le brome un dérivé dibromé, $C^{32}H^{12}Br^2$, qui cristallise en aiguilles jaunes, fusibles à 154°, solubles dans l'éther, la benzine, l'alcool absolu, susceptibles de reproduire le carbure générateur lorsqu'on les chauffe avec de la chaux caustique.

Dans la préparation du carbazol, en opérant sur des huiles d'aniline bouillant à haute température, Braun a rencontré un corps analogue à l'anthracène. D'après Zincke et Wachendorff, ce corps est un diméthylanthracène qui présente les caractères suivants : il est en paillettes jaunes, brillantes, sublimables, assez solubles à chaud dans l'alcool, la benzine, l'acide acétique cristallisable. Il fond à 224-225° et ne se combine pas à l'acide picrique. Avec l'acide chromique, il donne trois composés, savoir :

1° Un *quinon*, $C^{32}H^{12}O^4$, qui cristallise en petites aiguilles jaunes, fusibles à 155°, se comportant comme l'anthraquinon sous l'influence de la potasse et de la poudre de zinc ;

2° Un *acide méthylanthraquinocarbonique*, $C^{32}H^{10}O^8$, fondant à 244-246° et se sublimant à une température élevée ;

3° Un *acide anthraquino-dicarbonique*, $C^{32}H^8O^{12}$, formé de petits mamelons jaunes, fusibles au-dessus de 300°, plus difficilement soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine que l'acide précédent.

2°

Diméthyltolane.

$$\text{Formules} \left\{ \begin{array}{ll} \text{Équiv.} \dots\dots\dots & C^{32}H^{14} \\ \text{Atom.} \dots\dots\dots & C^{16}H^{14} = \left\{ \begin{array}{l} CH^3 - C^6H^4 - C \\ \qquad\qquad\quad ||| \\ CH^3 - C^6H^4 - C \end{array} \right. \end{array} \right.$$

Obtenu par Hepp et Goldschmidt en chauffant à 140°, avec de la potasse alcoolique, du bromure de diméthylstilbène, $C^{32}H^{16}Br^2$:

$$C^{32}H^{16}Br^2 + 2KHO^2 = 2H^2O^2 + 2BrK + C^{32}H^{14}.$$

Il cristallise dans l'alcool en longues aiguilles ; dans l'éther, en petites lamelles à éclat argenté, fusibles à 136°.

3°

Éthylanthracène.

Formules { Équiv. . . . . $C^{32}H^{14}$
Atom. . . . . $C^{16}H^{14} = C^6H^4 < \genfrac{}{}{0pt}{}{C(C^2H^5)}{CH} > C^6H^5$.

Obtenu par Liebermann et Tobias au moyen de l'éthylhydrandranal. On chauffe à 100° 5 grammes de ce corps avec 10 grammes de poudre de zinc, 40^cc d'ammoniaque et 25^cc d'eau; après 3 heures d'action, on décante le liquide aqueux, on sèche la partie solide sur une brique et on la reprend par l'alcool; on fait bouillir le soluté alcoolique avec un peu d'acide chlorhydrique; l'eau précipite alors un liquide huileux que l'on combine avec l'acide picrique, cette combinaison étant enfin attaquée par l'ammoniaque pour mettre le carbure en liberté :

$$C^{32}H^{16}O^2 - H^2O^2 = C^{32}H^{14}.$$

L'éthylanthracène cristallise dans l'alcool en lamelles groupées sphériquement, fusibles à 60-61°; sa combinaison picrique se présente sous forme de beaux cristaux qui fondent à 120°.

4°

Atronol.

Formules { Équiv. . . . . $C^{32}H^{14}$
Atom. . . . . $C^{16}H^{14} = \genfrac{}{}{0pt}{}{C^6H^5-CH-CH}{C^6H^4-CH} \gg CH$.

D'après Fittig, lorsqu'on distille lentement les acides α et β isotropiques. $C^{36}H^{16}O^8$, ils se décomposent nettement en atronol, oxyde de carbone, acide carbonique et eau :

$$C^{36}H^{16}O^8 = C^{32}H^{14} + C^2O^2 + C^2O^4 + H^2O^2.$$

L'atronol est un liquide épais, ne se solidifiant pas à —18°, bouillant à 325-326°. Oxydé par l'acide chromique, il donne de l'acide ortho-benzoylbenzoïque; son dérivé nitré est liquide.

Chauffé pendant une demi-heure au voisinage de 50°, avec trois ou quatre fois son volume d'acide sulfurique, il se transforme en un acide sulfoconjugué, $C^{32}H^{14}(S^2O^6)$, qui cristallise en aiguilles très solubles dans l'eau, fondant à 130-131°, mais en se décomposant.

Enfin, Zincke et Thomer ont encore signalé un carbure répondant à la formule $C^{32}H^{14}$, qui s'obtient en chauffant à 180-200°, avec l'anhydride acétique, la pinacone de l'acétaphénone d'Emmerling et Engler :

$$C^{32}H^{18}O^4 - 2H^2O^2 = C^{32}H^{14}.$$

Il cristallise dans l'alcool en longs prismes, volatils dans un courant de vapeur d'eau, fusibles à 49-49°,5.

IV

CARBURES $C^{36}H^{18}$.

1°

Isobutylanthracène

Formules { Équiv. . . . . $C^{36}H^{18} = C^{8}H^{8}(C^{28}H^{10})$.
Formules { Atom. . . . . $C^{18}H^{18} = C^{6}H^{4} \left\langle \begin{matrix} C(C^{4}H^{9}) \\ CH \end{matrix} \right\rangle C^{6}H^{4}$

Obtenu par Liebermann et Tobias en faisant bouillir avec de l'acide picrique ou un peu d'acide chlorhydrique une solution alcoolique d'isobutylhydranthranol :

$$C^{36}H^{20}O^{2} - H^{2}O^{2} = C^{36}H^{18}.$$

Il cristallise dans l'alcool en belles aiguilles fluorescentes, fusibles à 57°, et donnant une combinaison d'un beau rouge avec l'acide picrique.

2°

Rétène.

Formules { Équiv. . . . . $C^{36}H^{18} = C^{28}H^{8}[C^{2}H^{2}C^{2}H^{2}, C^{2}H^{2}(C^{2}H^{4})]$
Formules { Atom. . . . . $C^{18}H^{18}$

Le rétène est un carbure d'hydrogène solide découvert en 1837 par Fikentscher et Trommsdorf, étudié depuis par plusieurs chimistes, notamment par Fritzsche, Clarck, Berthelot, Wahlforss, Ekstrand.

On le rencontre souvent dans des schistes et des résines fossiles. C'est ainsi qu'il accompagne le *schérérite* des mines d'Uznach, le *fichtélite* des tourbières du Fichtelgebirge; la résine des pins fossiles de Hooltegaard (Danemark), la matière que Forchhammer a trouvée dans cette dernière et qu'il a décrite sous le nom de *phylloretène* n'étant autre chose que du rétène. Il a été trouvé par Fehling dans le goudron de pin, ainsi que dans la partie la moins volatile du goudron de houille par Fritzsche. C'est ce dernier savant qui lui a donné le nom de *rétène*, pour rappeler son origine.

Pour extraire le rétène du bois fossile, Fritzsche épuise ce dernier par l'alcool bouillant, évapore le soluté à siccité, reprend par le sulfure de carbone qui laisse à l'état insoluble une matière résineuse rouge : la solution sulfocarbonique abandonne à l'évaporation du rétène impur.

Pour le purifier, on le reprend à chaud par de la benzine et de l'acide picrique, ce qui fournit des aiguilles jaunes que l'on comprime et que l'on fait recristalliser dans l'alcool, en présence d'un excès d'acide picrique. On isole le carbure au moyen de l'ammoniaque et on le fait cristalliser une dernière fois dans l'alcool.

Ekstrand conseille d'utiliser le résidu de la fabrication des produits de la distil-

lation sèche du bois. A cet effet, on distille le goudron de bois, de manière à recueillir à part les parties qui se solidifient par le refroidissement; on les exprime, on les lave à l'éther à plusieurs reprises pour enlever les produits étrangers, lavage que l'on continue tant que les liqueurs se colorent en brun. Il reste comme résidu un corps blanc, fusible à 92-93°, constitué par du rétène presque pur. On le reprend par l'alcool bouillant à 85°, on décolore par le noir animal, et, par le refroidissement, le soluté laisse déposer des lamelles incolores et micacées.

Le rétène est un beau carbure cristallisé qui rappelle par son aspect l'anthracène, mais qui s'en distingue parce qu'il est beaucoup moins soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Il fond à 95° (Berthelot), à 98°,5 et se solidifie à 90° (Ekstrand), à 98-99° (Fehling); fondu, il se solidifie vers 90°, la température s'élevant graduellement à 95° (Fritzsche). Il distille au voisinage de 400° (Berthelot), sans subir d'altérations notables. A une tempérarure plus élevée, il émet des vapeurs blanches qui se condensent en un sublimé laineux (Krauss). La densité à 16° est égale à 1,13, et la densité de vapeur à 8,20 (Théorie : 8,10).

Il n'a ni odeur, ni saveur. Il est insoluble dans l'eau, mais il se disout aisément dans l'éther, la benzine, la ligroïne, le sulfure de carbone.

Dirigées à travers un tube incandescent, ses vapeurs mélangées d'hydrogène donnent naissance à une masse complexe qui renferme de l'anthracène, du fluorène, tandis qu'il se dégage des carbures gazeux dont l'un d'eux au moins est soluble dans l'acide sulfurique, à la manière du propylène et du butylène; lorsque le tube contient de l'oxyde de plomb, on recueille de l'eau, un peu de naphtaline et beaucoup de rétène inaltéré (Ekstrand).

Le rétène n'est pas attaqué par l'amalgame de sodium, ni même lorsqu'on le chauffe à 200° avec de l'acide iodhydrique; toutefois, à cette température, en présence d'un peu de phosphore, il se forme une petite quantité de gaz inflammables, probablement des hydrocarbures de la série grasse.

Oxydé par l'acide chromique, il donne de l'acide acétique, de l'acide phtalique, et un autre composé caractéristique, le *dioxyrétistène*, $C^{32}H^{14}O^{4}$; ce dernier corps prend encore naissance avec l'acide chromique en solution acétique, mais il est alors accompagné de deux acides organiques ayant pour formules $C^{36}H^{18}O^{4}$ et $C^{32}H^{16}O^{6}$.

Le rétène se combine avec le dinitranthraquinon; en opérant avec des dissolutions acétiques, on obtient à l'évaporation de petites aiguilles orangées.

Lorsqu'on chauffe sa dissolution alcoolique avec de l'acide picrique en excès, il se dépose par le refroidissement des aiguilles orangées, brillantes, fusibles à 123-124°, solubles dans 5 p. d'alcool à 95° bouillant, et dans 44 p. du même alcool à la température de 10°. Elles répondent à la formule

$$C^{36}H^{18}C^{12}H^{3}(AzO^{4})^{3}O^{2}.$$

L'eau et l'alcool les décomposent; elles se combinent directement à la benzine pour former un produit d'addition qui présente peu de stabilité.

En soumettant le rétène, pendant trois ou quatre semaines, à l'action du chlore, on obtient une masse visqueuse, verdâtre, que l'on fait digérer avec une solution alcoolique de potasse, puis que l'on dissout dans l'éther, après des lavages à l'eau.

A l'évaporation, l'éther abandonne un liquide rougeâtre, sirupeux, qui se charbonne à chaud en dégageant des vapeurs d'acide chlorhydrique. L'analyse de ce corps conduit à la formule d'un dérivé monochloré, $C^{36}H^{17}Cl$.

Par l'action prolongée du chlore sur le carbure en fusion, il se forme une masse résineuse, brunâtre, facilement soluble dans l'éther et qui semble renfermer plusieurs dérivés chlorés (Ekstrand).

Les dérivés bromés sont un peu mieux connus.

Les vapeurs de brome, à la température ordinaire, fournissent un sirop rougeâtre, fumant à l'air ; traité par la potasse alcoolique, puis par des lavages à l'eau, ce sirop abandonne à l'éther une masse rougeâtre, mal définie.

En ajoutant deux molécules de brome à une molécule de rétène, en suspension dans l'eau, il se dégage de l'acide bromhydrique ; si on lave le produit avec une lessive alcaline étendue, puis avec de l'alcool pour enlever le carbure non altéré, il reste une masse grisâtre, visqueuse, que l'on dissout dans l'éther, après des lavages à la potasse étendue, à l'eau et à l'alcool. A l'évaporation, l'éther abandonne une poudre cristalline blanche que l'on fait cristalliser dans le sulfure de carbone. Ce corps est le *dibromorétène*, $C^{36}H^{16}Br^{2}$.

Le dibromorétène cristallise en tables incolores, fusibles à 180°. Il est très peu soluble dans l'alcool et dans l'éther, mais il se dissout bien dans le sulfure de carbone et dans la ligroïne, surtout à chaud.

Traité par un excès de brome que l'on chasse ensuite au bain-marie, le rétène donne une masse grisâtre que l'on purifie par des lavages à l'eau alcaline et à l'éther. Le résidu, repris par le sulfure de carbone ou la benzine, abondonne par le refroidissement de beaux prismes incolores de *tétrabromorétène*,

$$C^{36}H^{14}Br^{4}.$$

Ce nouveau dérivé fond à 210-212°. Il est insoluble dans l'alcool, à peine soluble dans l'acide acétique et dans l'éther, un peu mieux dans la ligroïne, très facilement dans la benzine et le sulfure de carbone bouillants ; mais la majeure partie du carbure cristallise par le refroidissement.

Enfin, lorsqu'on chauffe au bain-marie, en tubes scellés, 1 p. de carbure avec 5 p. de brome, on obtient un produit grisâtre, que l'on traite successivement par la potasse étendue, l'eau et l'alcool ; le résidu, bouilli avec de l'éther, se sépare en tétrabromorétène, qui reste indissous, et en un corps soluble qui renferme jusqu'à 58 pour 100 de brome, c'est-à-dire qui présente la même composition que le dérivé tétrabromé, mais qui paraît constituer une modification isomérique. Cet isomère dérive d'un tétrabromure de dibromorétène,

$$C^{36}H^{16}Br^{2}Br^{4},$$

par suite d'un dédoublement opéré sous l'influence de la potasse alcoolique.

Ce tétrabromure s'obtient, du reste, en chauffant le carbure en vase clos, vers 100°, avec un excès de brome. C'est une masse jaune, amorphe, soluble dans l'éther, perdant aisément deux molécules d'acide bromhydrique :

$$C^{36}H^{16}Br^{2}Br^{4} - 2HBr = C^{36}H^{14}Br^{4}.$$

Lorsqu'on fait absorber des vapeurs d'anhydride sulfurique par le rétène, celui-ci

se colore peu à peu et finit par prendre une couleur foncée. On étend d'eau, on sature par le carbonate de baryum, ce qui fournit un sel mal cristallisé qui répond à un acide trisulfoné.

Il vaut mieux opérer avec un mélange d'acide sulfurique ordinaire et d'acide fumant ; au bout de quelque temps, il se sépare un produit cristallin. On étend alors le soluté d'eau, on sursature par le carbonate de plomb: la solution filtrée laisse à l'évaporation un sel plombique, sous forme d'aiguilles minces, ayant pour formules $C^{36}H^{16}Pb^{2}(S^{2}O^{6})^{2}$, et dont on isole l'acide à l'état de liberté au moyen de l'hydrogène sulfuré.

L'acide *rétino-disulfurique*, ou *rétène-disulfureux*, $C^{36}H^{18}(S^{2}O^{6})^{2}$, en atomes,

$$C^{18}H^{16}(SO^{3}H)^{2},$$

se présente sous la forme de petites aiguilles incolores, qui semblent retenir une molécule d'eau de cristallisation. Il est soluble dans l'eau, beaucoup moins dans l'alcool, insoluble dans l'éther. Chauffé au-dessus de 200°, il se boursoufle, noircit et donne un sublimé blanc, volumineux.

Le sel potassique, qui cristallise en longues aiguilles aplaties et n'exige que 12 p. d'eau froide pour se dissoudre, est transformé par le perchlorure de phosphore en un chlorure,

$$C^{36}H^{16}(S^{2}O^{4}Cl)^{2},$$

dont les cristaux prismatiques, groupés en étoiles, fondent à 175°, et que l'eau, à 160°, ramènent à l'état d'acide disulfonique.

Lorsqu'on chauffe à 100° le rétène avec l'acide sulfurique fumant, on obtient un dérivé trisulfurique, $C^{36}H^{18}(S^{2}O^{6})^{3}$, dont les cristaux prismatiques sont à la fois solubles dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther (Ekstrand).

D'après M. Berthelot, le rétène ne doit pas être considéré comme un polymère de la benzine, comme sa formule semblerait l'indiquer,

$$3C^{12}H^{6} = C^{36}H^{18}.$$

On doit plutôt le considérer comme le quatrième homologue de l'anthracène,

Anthracène.	$C^{28}H^{10}$
Rétène	$C^{28}H^{10} + 4(C^{2}H^{2})$.

Ce serait alors un dérivé tétraméthylé, le *tétraméthylanthracène;* à moins qu'il ne dérive de deux molécules éthyléniques, ce qui en ferait un diéthylanthracène,

$$C^{28}H^{8}[C^{4}H^{4}(C^{4}H^{6})];$$

ou encore un méthylpropylanthracène,

$$C^{28}H^{8}[C^{6}H^{6}(C^{2}H^{4})];$$

ou, enfin, un isomère véritable de l'isobutylanthracène,

$$C^{28}H^{8}(C^{8}H^{10}).$$

Quoi qu'il en soit, puisqu'il fournit de l'anthracène sous l'influence de la chaleur, il ne peut dériver que de la benzine et d'un carbure d'hydrogène, comme l'éthylène,

le formène, ou l'un de leurs homologues. Pour résoudre la question, il faudrait pouvoir fixer directement sur l'anthracène des résidus forméniques ou éthyliques, d'après la méthode de Fittig et Tollens, par exemple, ce qui n'a pas été réalisé ; ou bien enlever de l'hydrogène à un carbure plus hydrogéné, tel que le cumolène:

$$2(C^{18}H^{12} - H^{3}) = C^{36}H^{18} = C^{16}H^{8}[C^{16}H^{8}(C^{4}H^{2})]$$

Alors le rétène dériverait de l'anthracène de la même manière que l'acétylène dérive du formène :

$$2(C^{2}H^{4} - H^{3}) = C^{4}H^{2}.$$

Mais cette expérience, tentée par M. Berthelot, n'a pas fourni de résultats satisfaisants.

V

CARBURES $C^{38}H^{20}$

Isoamylanthracène.

Formules { Équiv. . . . . $C^{38}H^{20} = C^{10}H^{10}(C^{28}H^{10})$.
Atom. . . . . $C^{19}H^{20} = C^{6}H^{4} \left\langle \begin{matrix} C(C^{5}H^{11}) \\ CH \end{matrix} \right\rangle C^{6}H^{4}$.

Dans la préparation de l'amyloxanthranol, Liebermann et Tobias ont parfois obtenu, comme produit final, un produit huileux, demi-solide, soluble dans l'essence de pétrole ; le soluté, à l'évaporation spontanée, abandonne un corps qui cristallise dans l'alcool en longues aiguilles, fusibles à 59°, pour peu que l'on ajoute un peu d'acide chlorhydrique à la solution alcoolique bouillante. Ce corps, qui est l'amylanthracène, prend naissance, comme on le voit, dans des conditions très peu différentes de celles qui président à la formation de l'amyloxanthranol ; on arrive, du reste, au même résultat en chauffant simplement une dissolution alcoolique d'*amylhydranthranol*, $C^{38}H^{22}O^{2}$:

$$C^{38}H^{22}O^{2} = H^{2}O^{2} + C^{38}H^{20}.$$

Ce dédoublement est aussi provoqué par l'acide picrique : la solution, d'abord jaune, se colore en brun à l'ébullition et laisse déposer par refroidissement des aiguilles de picrate d'amylanthracène, aiguilles d'un rouge brun qui fondent à 115°.

L'amylanthracène se présente sous forme de cristaux aiguillés, ordinairement légèrement verdâtres, parfois incolores, fusibles à 59°. Il est à peine soluble dans l'alcool froid, très soluble dans la ligroïne et dans la benzine ; ses dissolutions ont une fluorescence bleuâtre.

L'acide chromique le convertit en amylanthranol, même lorsque l'on effectue l'attaque à froid, en présence de l'acide acétique.

L'acide sulfurique le dissout avec une coloration verte qui devient rouge à chaud.

Avec le brome, en solution sulfocarbonique, on obtient un dérivé bromé, *l'amylmonobromanthracène*, $C^{38}H^{19}Br$, en atomes,

$$C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} C(C^5H^{11}) \\ CBr \end{matrix} \right\rangle C^6H^4,$$

corps qui cristallise dans l'alcool en belles aiguilles jaunes, fusibles à 76° et dont le soluté alcoolique est doué d'une belle fluorescence bleue. Il donne avec l'acide picrique des aiguilles orangées qui fondent à 110°.

L'*amylmonochloranthracène*, $C^{38}H^{19}Cl$, qui s'obtient comme le précédent, cristallise dans l'alcool en aiguilles d'un jaune clair, fusibles à 70-71°; ses solutés ont une fluorescence bleue, et sa combinaison picrique cristallise en aiguilles rouges.

Parfois, dans l'action du chlore sur la solution sulfocarbonique, on obtient du chlorure d'amyloxanthranol, corps qui résulte de l'action de l'humidité sur le chlorure d'amychloranthracène.

CHAPITRE XIII

GROUPE DES CARBURES

$C^{2n}H^{2n-20}$.

Ils se préparent synthétiquement de la même manière que les carbures $C^{2n}H^{2n-14}$, au moyen des carbures $C^{2n}H^{2n-6}$, c'est-à-dire en traitant par la poudre de zinc un mélange de carbures benzéniques et de leurs dérivés halogénés. On peut aussi prendre pour point de départ la naphtaline et l'un de ces dérivés. Par exemple, en traitant la naphtaline par le chlorure de benzyle et la poudre de zinc, on obtient la benzylnaphtaline :

$$C^{20}H^8 + C^{14}H^7Cl = HCl + C^{14}H^6(C^{20}H^6).$$

Les acétones de la formule $C^{2n}H^{2n-22}O^2$, par fixation d'hydrogène et perte d'oxygène à l'état d'eau, conduisant également au même résultat. Exemple :

$$C^{34}H^{12}O^2 + 2H^2 = H^2O^2 + C^{34}H^{14}.$$

Enfin, la plupart de ces carbures prennent naissance dans des réactions pyrogénées, effectuées à haute température.

I

CARBURES $C^{30}H^{10}$.

1°

Fluoranthène.

Formules { Équiv. . . . . $C^{30}H^{10}$
{ Atom. . . . . $C^{15}H^{10}$ =

$$\begin{array}{l} C^6H^4 - CH - CH \\ \;| \qquad\qquad\quad \| \\ C^6H^3 \quad - \quad CH \end{array}$$

Syn. : *Idryle.*

Le fluoranthène a été découvert par Fittig et Gebhard dans une masse de carbures solides contenant du pyrène, provenant du goudron de houille et bouillant à une haute température.

La séparation des deux carbures a été effectuée en faisant cristalliser plusieurs fois leurs combinaisons picriques, etc., série d'opérations très longues, mais qui conduit à de bons résultats.

Il a été retrouvé à Idria par Goldschmidt parmi les depôts (stupp) qui se forment dans les chambres de condensation des minerais de mercure. Ce stupp est d'abord débarrassé mécaniquement de la plus grande partie de mercure qu'il renferme ; on le distille ensuite, le reste du mercure passant en premier lieu. Les derniers produits condensés contiennent 45 p. 100 de phénanthrène, 20 p. 100 de pyrène, 12 p. 100 de fluoranthène, 3 p. 100 de naphtaline, et, en outre, de très petites quantités de diphényle, de chrysène, d'acénaphtène, de méthylnaphtaline, d'étylnaphtaline, etc. (Goldschmidt, Schmidt)

Le fluoranthène est plus soluble dans l'alcool que le pyrène. Lorsqu'il est pur, il cristallise dans l'alcool en aiguilles minces, ou en tables monocliniques, douées d'un vif éclat, si les solutions sont étendues.

Il fond à 109° ; bout à 250-251°, sous une pression de 60^{mm}, à 217° sous la pression de 30^{mm} ; sa densité de vapeur a été trouvée égale à 6,64 (Théorie : 6,57). Il se dissout difficilement dans l'alcool froid, facilement à chaud ; il est plus soluble dans le sulfure de carbone, l'éther, l'acide acétique.

Traité par un mélange de bichlorure de potassium et d'acide sulfurique, il fournit un quinon, $C^{30}H^{8}O^{4}$, puis un acide monobasique, $C^{28}H^{8}O^{6}$; en même temps, il se dégage de l'acide carbonique.

L'acide est isomérique avec l'oxyanthraquinon. Fittig et Gebhard, comme à l'acide diphénylène-acétone-carbonique, lui assignent pour formule atomique :

$$\begin{matrix} C^6H^4 & \\ | & > CO \\ C^6H^3 & - CO.OH \end{matrix}$$

Il cristallise en longues et belles aiguilles rouges, à peine solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther, fusibles à 191-192°, Chauffé avec de la chaux, sa molécule se scinde en acide carbonique et en diphénylacétone :

$$C^{28}H^{8}O^{6} - C^{2}O^{4} = C^{26}H^{8}O^{2}.$$

Lorsque l'on mélange à chaud des dissolutions alcooliques de fluoranthène et d'acide picrique, faites à poids égaux, il se dépose par le refroidissement de longues aiguilles d'un rouge tirant sur le jaune, fondant à 182-183°, et répondant à la formule :

$$C^{30}H^{10},C^{12}H^{3}(AzO^{4})^{3}O^{2}.$$

La solution alcoolique, attaquée par l'amalgame de sodium, fournit un hydrure, $C^{30}H^{12}$, que l'on obtient plus facilement en chauffant le carbure à 180° avec de l'acide iodhydrique et du phosphore rouge (Goldschmidt).

Cet hydrure se présente sous la forme de cristaux aiguillés qui fondent à 76° ; il donne avec une solution alcoolique d'acide picrique de longues aiguilles jaunes ou rouges, fusibles à 116°, peu solubles dans l'éther.

Lorsque la réaction produite a lieu à une température plus élevée, vers 250°, il se produit un *octohydrure*, $C^{30}H^{18}$, liquide bouillant à 309-311°, donnant avec l'acide picrique une combinaison cristalline peu stable (Goldschmidt).

En dirigeant un courant de chlore dans une dissolution chloroformique de fluoranthrène, il se forme un *dérivé trichloré*,

$$C^{30}H^{7}Cl^{3},$$

qui cristallise en petites aiguilles, à peine solubles dans l'alcool et dans l'éther, un peu mieux dans la benzine, facilement dans le xylène et dans le sulfure de carbone bouillant.

Le brome paraît susceptible d'engendrer plusieurs dérivés par substitution. On a décrit :

1° Un *fluoranthène dibromé*, $C^{30}H^8Br^2$, qui s'obtient en ajoutant peu à peu du brome dans une dissolution froide de sulfure de carbone. Il se dépose dans ce dissolvant des aiguilles d'un jaune vert, fusibles à 204-205°. Il est peu soluble dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique, même dans le sulfure de carbone, à moins que l'on n'opère à l'ébullition (Fittig, Gebhard).

2° Un *fluoranthène tribromé*, $C^{30}H^7Br^3$, qui prend naissance en introduisant du brome dans une dissolution acétique. Il cristallise en aiguilles peu solubles dans la plupart des dissolvants (Goldschmidt).

Le *fluoranthène trinitré*, $C^{30}H^7(AzO^4)^3$, se forme dans l'attaque du carbure par l'acide nitrique fumant.

Il cristallise dans l'acide nitrique en aiguilles brillantes, jaunes, qui ne fondent pas encore à 300°. Même à l'ébullition, il est peu soluble dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique, le sulfure de carbone.

L'*acide fluoranthéno-disulfurique*, $C^{30}H^{10}(S^2O^6)^2$, s'obtient en chauffant au bain-marie 1 partie de carbure et 2 parties d'acide sulfurique (Goldschmidt).

Il se présente sous la forme d'un liquide sirupeux, d'un jaune brun, peu stable.

2°

Succistérène.

Formules { Équiv. . . . . $C^{30}H^{10}$
{ Atom.. . . . . $C^{15}H^{10} = (C^5H^2)^5$.

Pelletier et Walter ont donné ce nom à un carbure qui existe dans la matière circuse que l'on recueille dans la distillation sèche du succin. Cette matière est un mélange d'huile, d'un corps jaune, probablement le chrysène, d'une substance bitumineuse et d'un produit cristallin blanc ; ce dernier, qui constitue le carbure en question, peut être isolé par des traitements à l'alcool et à l'éther.

Il est inodore, insipide, un peu plus soluble dans l'éther que dans le chrysène. Il fond à 160-162°, distille au-dessus de 300°, en laissant un léger dépôt de charbon. Il se dissout à chaud dans l'acide sulfurique avec une coloration bleue, tandis que l'acide nitrique le résinifie.

II

CARBURES $C^{32}H^{12}$.

1°

Phénylnaphtaline.

Formules { Équiv. . . . . $C^{32}H^{12} = C^{12}H^{4}(C^{20}H^{8})$
Atom. . . . . $C^{16}H^{12} = C^{10}H^{7} - C^{6}H^{5}$.

Syn. : *Phénylnaphtyle.*

Carbure obtenu par Schmith en faisant passer sur de la chaux ou de la soude chauffée au rouge un mélange de benzine bromée et de naphtaline en excès :

$$C^{12}H^{5}Br + C^{20}H^{8} = HBr + C^{32}H^{12}.$$

Mais la réaction est plus complexe que ne l'indique cette équation, car on recueille simultanément plusieurs autres produits, notamment du diphényle et de l'isodinaphtyle; ce dernier corps reste dans la cornue lorsque l'on distille le mélange; le produit distillé est purifié par cristallisation dans l'alcool.

Petits cristaux microscopiques fondant à 95-96°, ayant pour densité de vapeur 7,12 (Théorie : 7,05), doués d'une fluorescence bleue, facilement solubles à chaud dans l'alcool (Schmith).

En calcinant avec de la chaux le chrysoquinon, $C^{36}H^{10}O^{4}$, Graebe a obtenu un carbure qui est peut-être identique avec le précédent; il fond à 104° et bout au delà de 300°. Il donne avec l'acide nitrique fumant un dérivé hexanitré, $C^{32}H^{6}(AzO^{4})^{6}$; avec l'acide picrique, un composé d'addition très soluble dans la benzine.

2°

Diphénylbutène.

Formules { Équiv. . . . . $C^{32}H^{12}$
Atom. . . . . $C^{16}H^{12} = C^{6}H^{5} - C^{4}H^{2} - C^{6}H^{5}$.

Ce corps, qui pourrait bien être identique avec le précédent, a été obtenu par Breuer et Zincke en déshydratant les pinacolines styroléniques.

Il se forme lorsque l'on traite la pinacoline styrolénique α, ou même son isomère β, par l'acide sulfurique étendu de deux volumes d'eau :

$$2C^{16}H^{10}O^{4} = 4H^{2}O^{2} + C^{32}H^{12}.$$

On peut aussi traiter directement le phénylglycol par l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau, la pinacoline qui prend d'abord naissance se déshydratant sous l'influence de l'acide. Le carbure se sépare à la surface du liquide; on le fait cristalliser dans l'alcool. Le rendement est de 65 pour 100, en moyenne.

Il se présente sous la forme de petites paillettes brillantes, très légères, fusibles

à 101-101°,5. Il bout à 345-346°, sans éprouver d'altération. Il est soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine.

L'acide chromique l'oxyde lentement avec production d'acide benzoïque ; en présence de l'acide acétique, il se forme un quinon, $C^{32}H^{10}O^{4}$, qui cristallise en aiguilles jaunes, fusible à 109-110° et qui se volatilise sans décomposition à une température plus élevée. Ce quinon chauffé avec une dissolution aqueuse de potasse, se transforme en oxyquinon, $C^{32}H^{10}O^{6}$, fondant à 143°,5-144°,5.

Breuer et Zincke ont en outre préparé : un dérivé nitré avec l'acide nitrique ; un dérivé bromé avec le brome ; un acide sulfoconjugué avec l'acide sulfurique.

3°

Ruficoccène.

Formules { Équiv. . . . . $C^{32}H^{12}$
{ Atom.. . . . . $C^{16}H^{12} = C^{14}H^{8} \left< \begin{array}{l} CH^{2} \\ \| \\ CH^{2} \end{array} \right.$.

Carbure dérivant du carmin, ou plus exactement de l'un de ses dérivés, la *ruficoccine*, $C^{32}H^{10}O^{12}$. En traitant ce dernier corps par la poudre de zinc, la réduction a lieu d'après l'équation suivante (van Dorp, Liebermann) :

$$C^{32}H^{10}O^{12} + H^{2} - 6\,O^{2} = C^{32}H^{12}.$$

Ce corps, qui rappelle un peu l'anthracène, cristallise dans l'alcool en petits feuillets incolores, sublimables, fondant à 185-188° ; il est plus soluble que l'anthracène dans la plupart des dissolvants.

Avec l'acide chromique en solution acétique, il forme un quinon qui se sublime en aiguilles jaunes, fondant à 250° ; avec l'acide picrique, on obtient des cristaux orangés, mal définis.

4°

Pseudophénanthrène.

Signalé par Zeidler dans l'anthracène brut.

Pour l'obtenir, on épuise ce produit par l'éther acétique ; le soluté filtré est évaporé ; on lave le résidu avec de l'alcool froid, on le dissout à froid dans la benzine, puis on l'additionne d'une solution benzénique d'acide picrique, saturée à froid. Les cristaux qui se déposent en premier lieu sont décomposés par l'ammoniaque ; le carbure ainsi mis en liberté est transformé de nouveau, mais alors dans l'alcool, en un picrate dont on régénère le carbure par l'ammoniaque.

Il cristallise en feuillets brillants, fluorescents, fondant à 115°. Oxydé par l'acide chromique, en présence de l'acide acétique, il donne un quinon jaune, fusible à 170°, difficilement sublimable, soluble dans l'alcool et surtout dans la benzine.

Il se combine aisément à l'acide picrique, même à froid, avec des dissolutions alcooliques saturées. Le picrate est sous forme d'aiguilles d'un jaune clair, fusibles à 167°.

III

CARBURES $C^{34}H^{14}$

Benzylnaphtaline.

Formules { Équiv. . . . . $C^{34}H^{14} = C^{14}H^{6}(C^{20}H^{8})$,
Atom. . . . . $C^{17}H^{14} = C^{6}H^{5}\text{-}CH^{2}\text{-}C^{10}H^{7}$.

Syn. : *Naphtaline benzylée.*

Ce carbure a été préparé par Froté, d'après la méthode de Zincke, en chauffant légèrement du chlorure de benzyle avec la naphtaline et la poudre de zinc. Dans cette réaction, il se dégage de l'acide chlorhydrique et le mélange se colore en rouge violacé ; entre 320° et 350° ; il passe à la distillation un liquide oléagineux, jaune, qui se prend en masse par le refroidissement ; on la comprime et on la fait cristalliser dans l'alcool. C'est la benzylnaphtaline, qui prend naissance d'après l'équation suivante :

$$C^{14}H^{7}Cl + C^{20}H^{8} = HCl + C^{34}H^{14}.$$

Pour obtenir un rendement satisfaisant, Miquel conseille d'opérer ainsi qu'il suit :

On introduit dans un ballon spacieux 140 parties de naphtaline avec 20 parties de poudre de zinc et on ajoute à ce mélange 100 parties de chlorure de benzyle. Dès que la réaction commence à se manifester sous l'influence d'une douce chaleur, on plonge le ballon dans l'eau tiède pour la modérer ; elle s'effectue alors tranquillement, avec dégagement d'acide chlorhydrique. Le produit sirupeux est soumis à la distillation : rien ne passe au-dessous de 180°, mais à partir de cette température, la naphtaline en excès commence à distiller, et, pour qu'elle ne se solidifie pas dans le col de la cornue, on maintient cette partie de l'appareil à une température de 80° environ. Vers 240°, la distillation se ralentit, puis le thermomètre s'élève rapidement jusqu'à 310°. On change alors de récipient et on distille vivement ; il passe alors une huile jaunâtre qui se solidifie rapidement et qui possède une fluorescence violette. On adapte un autre récipient et l'on recueille, en dernier lieu, un liquide rouge, fétide, qui laisse déposer, au bout de quelques jours, le quart de son poids de benzylnaphtaline.

Les produits qui passent au-dessus de 310° sont fortement exprimés, puis soumis à une nouvelle distillation entre 340° et 350° ; on les comprime fortement, d'où résulte une masse dure, cristalline, sensiblement incolore, constituée presque complètement par de la benzylnaphtaline. Pour la purifier tout à fait, on la dissout dans un mélange d'alcool et d'éther ; à l'évaporation, il se dépose de magnifiques cristaux, volumineux, bien définis. L'alcool seul se prête mal à une cristallisation, mais on peut remplacer l'éther par le sulfure de carbone.

En suivant la marche qui vient d'être décrite, le rendement est de 50 0/0 du poids de chlorure de benzyle employé.

La benzylnaphtaline est incolore, insipide, inodore, lorsqu'elle est parfaitement pure. Elle cristallise en prismes clinorhombiques qui fondent à 58°,6 (Miquel) ; elle bout vers 335° ; sa densité à 17° est égale à 1,166.

Elle est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool bouillant, qui n'en prend guère que la trentième partie de son poids ; elle est soluble dans le chloroforme, la benzine, le toluène, le pétrole, mais surtout dans l'éther et dans le sulfure de carbone.

Soumise à l'action du chlore, elle se liquéfie, donne des produits chlorés, sirupeux, amorphes, dont l'analyse n'a pas été faite.

Avec le brome, en solution sulfocarbonique, elle fournit un dérivé monobromé, $C^{34}H^{13}Br$, qui est sirupeux à la température ordinaire ; sous l'action directe de ce métalloïde, il paraît se former plusieurs dérivés durs, cassants, remarquables par leur insolubilité dans la plupart des dissolvants. L'iode agit d'une manière analogue.

Elle s'unit à l'acide picrique pour former un picrate qui cristallise en belles aiguilles jaunes, qui fondent au-dessus de 100° en se décomposant.

Avec l'acide nitrique fumant, en ayant soin de refroidir le mélange, on obtient un soluté que l'eau précipite sous forme d'une poudre jaune, qui se ramollit avant de fondre, et que l'on ne peut amener à l'état cristallisé dans l'éther ou dans l'acide acétique; ce corps possède sensiblement la composition d'un dérivé trinitré, $C^{34}H^{11}(AzO^4)^3$.

La naphtaline benzylée se dissout dans un mélange d'acide sulfurique ordinaire et d'acide fumant. Il se forme un acide sulfoconjugué que l'on transforme en acide plombique, celui-ci fournissant ensuite l'acide libre au moyen de l'hydrogène sulfuré.

L'*acide benzylnaphtalino-sulfurique*, ou *benzyle-naphtyle-sulfureux*, $C^{34}H^{14}(S^2O^6)$, est incristallisable ; ses sels, fort solubles dans l'eau, ont l'aspect de masses gommeuses qui deviennent translucides par la dessiccation.

Le sel potassique, fondu avec de la potasse caustique, semble susceptible d'engendrer un phénol.

En résumé, ce qui caractérise surtout la benzylnaphtaline, dont la synthèse est relativement facile, c'est qu'elle engendre des dérivés qui sont pour la plupart incristallisables.

IV

CARBURES $C^{36}H^{16}$

Benzylnaphtylméthane.

$$\text{Formules}\begin{cases}\text{Équiv.} \dots\dots\dots & C^{36}H^{16} = C^{14}H^6[C^{20}H^6(C^2H^4)]\\ \text{Atom.} \dots\dots\dots & C^{18}H^{16} = C^7H^7\text{-}CH^2\text{-}C^{10}H^7.\end{cases}$$

Obtenu par Graebe et Bungener en chauffant vers 150-160°, avec de l'acide iodhydrique et du phosphore, la naphtylacétone benzylique[1].

Pour préparer ce dernier corps, on fait réagir le chlorure d'aluminium sur un mélange à parties égales de naphtaline et de chlorure de l'acide phénylacétique. La réaction est assez vive au début ; lorsqu'elle est achevée, on lave le produit à l'eau

1. *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XII, p. 1078.

et on le reprend par l'éther. La solution éthérée, lavée avec une lessive de soude, laisse à l'évaporation un résidu que l'on purifie dans l'alcool : il fond à 57° et possède la composition de la benzylnaphtylacétone, $C^{36}H^{14}O^{2}$, en atomes,

$$C^{6}H^{5}\text{-}CH^{2}\text{-}CO\text{-}C^{10}H^{7},$$

corps qui fournit par réduction le benzylnaphtylméthane :

$$C^{36}H^{14}O^{2} + 2\,H^{2} = H^{2}O^{2} + C^{36}H^{16}.$$

V

CARBURES $C^{38}H^{18}$.

Un carbure répondant à cette formule a été préparé par Liebermann et Landshoff en prenant pour point de départ l'amyloxanthranol.

Pour préparer ce dernier corps, on fait bouillir, au réfrigérant ascendant, 120 grammes d'anthraquinon humecté d'alcool, avec 120 grammes de potasse solide, 250grammes de poudre de zinc, 5 litres d'eau et 100 grammes de bromure d'amyle. Après 12 heures d'ébullition, on sépare l'excès de bromure par distillation, on filtre et on épuise le résidu avec de l'alcool tiède, véhicule qui dissout l'amyloxanthranol; on le précipite par l'eau et on le fait cristalliser par la benzine, additionnée de pétrole léger. Traité par l'acide sulfurique, il se transforme en un dérivé qui a pour formule $C^{38}H^{14}O^{2}$.

Lorsqu'on fait bouillir ce dérivé avec de l'acide acétique saturé d'acide iodhydrique, en présence du phosphore rouge, on isole un carbure qui cristallise dans l'alcool en aiguilles incolores, fusibles à 92°, soluble dans la plupart des dissolvants, à peine soluble toutefois dans l'acide sulfurique, et répondant à la formule $C^{38}H^{18}$.

CHAPITRE XIV

GROUPE DES CARBURES

$C^{2n}H^{2n-22}$.

Ces hydrocarbures s'obtiennent par synthèse comme les carbures $C^{2n}H^{2n-14}$. En traitant, par exemple, un mélange de benzine dibromée et de benzine bromée par le sodium, il se fait de la diphénylbenzine :

$$C^{12}H^4Br^2 + 2C^{12}H^5Br + 2\ Na^2 = 4NaBr + C^{12}H^4[C^{12}H^4(C^{12}H^6)] = C^{36}H^{14}.$$

On peut aussi faire réagir la poudre de zinc sur les carbures benzéniques mélangés à leurs éthers halogénés, comme l'éther benzylchlorhydrique, $C^{14}H^6(HCl)$:

$$C^{12}H^6 + 2C^{14}H^6\ (HCl) = 2HCl + C^{12}H^6[C^{14}H^6(C^{12}H^6)] = C^{40}H^{18};$$

ou encore, la poudre de zinc sur ces éthers et un carbure $C^{2n}H^{2n-14}$:

$$C^{24}H^{10} + C^{14}H^6(HCl) = HCl + C^{14}H^6(C^{24}H^{10}) = C^{38}H^{16}.$$

Tous les carbures ainsi obtenus sont très stables; ils n'entrent en ébullition qu'à une température élevée et ne se combinent pas en général à l'acide picrique.

Oxydés par l'acide chromique, ils engendrent en premier lieu des acétones, puis des acides organiques. C'est ainsi que la dibenzylbenzine donne d'abord naissance à une acétone diatomique, et, par une oxydation plus profonde, à de l'acide benzoylbenzoïque; que le benzyldiphényle donne de la phénylbenzophénone, puis de l'acide benzoylbenzoïque, etc.

Certains carbures $C^{2n}H^{2n-22}$ (carbures à hydrogène tertiaire) se préparent en faisant réagir l'acide phosphorique anhydre sur un mélange d'alcools secondaires et d'un carbure benzénique, par perte d'une molécule d'eau. Tel est le cas du triphénylméthane qui s'obtient en chauffant un mélange de benzhydrol, $C^{26}H^{12}O^2$, et de benzine avec ce réactif :

$$C^{26}H^{12}O^2 + C^{12}H^6 = H^2O^2 + C^{38}H^{16},$$

ou encore par l'action des composés mercuriels de la formule $Hg^2(C^{2n}H^{2n-7})^2$ sur des éthers aromatiques chlorés :

$$Hg^2(C^{12}H^5)^2 + C^{14}H^5Cl(HCl) = 2\ HgCl + C^{38}H^{16};$$

ou enfin, en attaquant par le chlorure d'aluminium un mélange de chloroforme et de carbure benzénique :

$$C^2HCl^3 + 3C^{12}H^6 = 3HCl + C^{38}H^{16}.$$

Ces carbures à hydrogène tertiaire jouissent de la singulière propriété de fixer directement deux équivalents d'oxygène pour donner naissance à des alcools tertiaires. On obtient en effet ces derniers, soit par une oxydation ménagée au moyen de l'acide chromique, soit en formant avec le brome un produit monosubstitué, dérivé peu stable que l'eau saponifie directement et que la chaleur seule transforme en carbure $C^{2n}H^{2n-24}$, par perte d'une molécule d'acide bromhydrique.

C'est ainsi que le carbure $C^{38}H^{16}$, dérivé du chloroforme et de la benzine, engendre par fixation d'oxygène, sans élimination d'hydrogène, le carbinol triphénylique, $C^{38}H^{16}O^2$; on arrive au même résultat par l'action successive du brome et de l'eau :

$$C^{38}H^{16} + Br^2 = HBr + C^{38}H^{14}(HBr)$$
$$C^{38}H^{14}(HBr) + H^2O^2 = HBr + C^{38}H^{16}O^2.$$

Avec des carbures encore plus compliqués, comme le diphényltolylméthane, on obtient d'abord un alcool tertiaire, puis, par une oxydation plus profonde, des acides aromatiques, etc.

En général les carbures $C^{2n}H^{2n-22}$ se comportent vis-à-vis des acides azotique et sulfurique concentrés comme les autres carbures aromatiques; ils forment par substitution des dérivés nitrés et des acides sulfoconjugués.

I

CARBURES $C^{32}H^{10}$.

1°

DIACÉTÉNYLPHÉNYLE.

Formules { Équiv. . . . . . . $C^{32}H^{10}$
Atom. . . . . $C^{16}H^{10} = (C^6H^5\text{-}C \equiv C)^2$.

Obtenu par Glaser en agitant avec de l'air la combinaison cuivrique de l'acéténylbenzine avec une solution alcoolique d'ammoniaque :

$$2C^{16}H^6 + O^2 = H^2O^2 + C^{32}H^{10}.$$

Il cristallise dans l'alcool ordinaire en longues aiguilles qui fondent à 97°; il est soluble dans l'alcool et dans l'éther.

L'acide sulfurique le carbonise à une température peu élevée; il se combine directement au brome pour former un produit d'addition, $C^{32}H^{10}Br^8$; mais il ne donne aucun précipité avec une dissolution ammoniacale d'argent ou de cuivre. Il s'unit avec l'acide picrique pour engendrer un picrate ayant pour formule :

$$C^{32}H^{10},C^{12}H^3(AzO^4)^3O^2,$$

corps qui se dépose d'une dissolution alcoolique en cristaux rhomboïdaux d'un jaune clair, à éclat vitré, fondant à 108°.

2°

PYRÈNE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{32}H^{10}$
{ Atom. . . . . $C^{16}H^{10} = C^{10}H^{6} = C^{6}H^{4}$.

Le nom de *pyrène* a été donné primitivement par Laurent à un hydrocarbure qui se rencontre dans les produits de la distillation sèche des corps gras, des résines, des goudrons de houille, ordinairement en compagnie d'un autre carbure d'hydrogène, le chrysène. Les produits qui passent en dernier lieu, dans la distillation du goudron de houille, par exemple, se composent d'une masse molle, jaunâtre ; ce qui se condense dans le col de la cornue est principalement formé de chrysène, tandis que le récipient contient surtout du pyrène impur ; ce dernier produit est repris par l'éther, qui dissout surtout le pyrène.

D'après Laurent, c'est un corps cristallin, jaune, insipide, insoluble dans l'eau et dans l'alcool, peu soluble dans l'éther, un peu mieux dans l'essence de térébenthine, surtout à l'ébullition. Il fond à 170-178° et distille à une température plus élevée, sans altération notable ; l'acide sulfurique le charbonne et l'acide nitrique le transforme en une matière résinoïde rouge[1].

Aujourd'hui, on donne le nom de *pyrène* au carbure d'hydrogène qui a été retiré par Graebe, en 1871, dans le produit du goudron de houille bouillant à une température supérieure à celle de l'anthracène, et qui répond à la formule $C^{32}H^{10}$.

Ce produit brut fond au voisinage de 150°, possède une couleur jaune intense et ne commence à bouillir qu'au-dessus de 360°. On le traite par le sulfure de carbone, qui laisse de côté la plus grande partie du chrysène ; on distille et on reprend le résidu par l'alcool chaud ; le soluté alcoolique étant refroidi, on le filtre et l'on y ajoute une solution alcoolique d'acide picrique, tant qu'il se produit un précipité. Le picrate est rassemblé sur un filtre, lavé à l'alcool, puis décomposé par l'ammoniaque. Il ne reste plus qu'à laver le carbure avec de l'eau, et à le faire cristalliser à plusieurs reprises dans l'alcool bouillant, jusqu'à son point de fusion, soit de 140-142°.

Le pyrène se dépose de sa solution alcoolique en lamelles cristallines jaunâtres, offrant une grande analogie d'aspect avec l'anthracène obtenu dans les mêmes circonstances. La teinte jaune est très tenace : on ne peut guère la faire disparaître qu'en exposant au soleil une dissolution de ce carbure dans la benzine.

Dissous dans la benzine ou dans l'éther, ou par cristallisation lente dans l'alcool, il se dépose, comme l'anthracène, en tables rhomboïdales, appartenant au système monoclinique (Hintz), fondant à 142° (Graebe), à 148-149° (Hintz) ; il distille sans altération à une température supérieure à 360°.

Parfaitement pur, il est peu soluble dans l'alcool froid ; mais, s'il est mélangé à d'autres carbures d'hydrogène, sa solubilité peut devenir beaucoup plus considérable. A 16°, 100 parties d'alcool absolu en dissolvent 1,37, et 3,08 à l'ébullition ;

1. *Annales de physique et de chimie*, t. LXVI, p. 146, 1837.

100 parties de toluène, à 18°, en prennent jusqu'à 16,54 (Bechi). Il est très soluble dans la benzine, l'éther, le sulfure de carbone.

L'acide chromique l'oxyde plus difficilement toutefois que l'anthracène. L'acide iodhydrique le transforme en hydrure ; le brome et l'acide nitrique, en produits de substitution ; l'acide sulfurique, en acide sulfoconjugué.

Lorsque l'on chauffe le pyrène pendant 8 à 10 heures, vers 200°, avec de l'acide iodhydrique en excès et un peu de phosphore rouge, on recueille un mélange d'hydrures dont on peut séparer, par cristallisations répétées dans l'alcool, un dérivé hydrogéné, cristallisable en aiguilles prismatiques. C'est l'hexahydrure de pyrène, $C^{32}H^{16}$, corps très soluble dans l'alcool bouillant, l'éther, la benzine, fusible à 127°, ne donnant pas de composé picrique par le mélange des solutions alcooliques ; chauffé au rouge, il reproduit son générateur.

Lorsque l'on ajoute de l'acide chromique solide dans une dissolution acétique chaude de pyrène, la réaction est si vive qu'il faut se servir d'un vase spacieux pour éviter toute déperdition. Il se dépose un produit oxydé, le *pyrène-quinon*, poudre rouge qui est susceptible de cristalliser dans l'acide acétique en aiguilles d'un rouge clair ou d'un rouge foncé, suivant l'épaisseur des cristaux. Ce quinon est peu soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, le sulfure de carbone, assez soluble dans l'éther acétique chaud, très soluble dans la nitrobenzine ; il se sublime en aiguilles rouges, mais en se décomposant partiellement.

Le picrate de pyrène,

$$C^{32}H^{10}C^{12}H^{3}(AzO^{4})^{3}O^{2},$$

cristallise en longues aiguilles rouges, brillantes, peu solubles dans l'alcool froid, assez solubles dans l'alcool bouillant, l'éther, le sulfure de carbone ; il fond à 222° (Hintz).

Le brome paraît susceptible d'engendrer plusieurs dérivés bromés. On a décrit :

1° Le *dibromure de pyrène dibromé*, $C^{32}H^{8}Br^{2}Br^{2}$, qui se prépare en exposant pendant 24 heures, sous une cloche, le carbure finement pulvérisé à l'action des vapeurs de brome. Ce composé, débarrassé de l'excès de réactif par une exposition suffisante à l'air, est dissous à chaud dans la nitrobenzine, qui l'abandonne par le refroidissement en aiguilles faiblement colorées en jaune (Graebe). Il est à peine soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine, très soluble dans la nitrobenzine et dans l'acide sulfurique.

2° Le *tribromopyrène*, $C^{32}H^{7}Br^{3}$, que l'on obtient en ajoutant du brome dans une dissolution sulfocarbonique de pyrène : il se dégage de l'acide bromhydrique et il se sépare un corps solide, que l'on purifie par cristallisation dans la nitrobenzine (Graebe).

Aiguilles incolores, à peine solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine et le sulfure de carbone, très solubles, à chaud surtout, dans la nitrobenzine et dans l'aniline.

Lorsqu'on chauffe le pyrène au bain-marie, pendant une heure ou deux, avec un mélange à volumes égaux d'eau et d'acide nitrique d'une densité de 1,2, on obtient une masse rougeâtre ; on la fond, on la lave à l'eau et on la reprend par l'alcool chaud ; par le refroidissement, il se sépare des aiguilles jaunes ou des prismes volumineux qui fondent à 140-142° (Graebe). C'est un dérivé mononitré que Goldschmiedt conseille de préparer ainsi qu'il suit :

On verse une solution éthérée de pyrène sur une dissolution concentrée d'azotite de potassium, puis on ajoute lentement de l'acide sulfurique dilué. On laisse en contact pendant 24 heures, on évapore l'éther, et le résidu est repris à chaud par un mélange à parties égales d'alcool et de chloroforme : on laisse ainsi de côté un peu de dérivé dinitré, tandis que le soluté alcoolo-chloroformique abandonne à l'évaporation lente des aiguilles orangées, fusibles à 148-149°, ayant pour formule :

$$C^{32}H^{9}(AzO^{4}).$$

D'après Hintz, le mononitropyrène fond à 149°,5-150°,5 ; il est peu soluble dans l'alcool froid, un peu mieux à chaud, mais il est facilement soluble dans l'éther et dans la benzine.

Traité par un mélange d'étain et d'acide chlorhydrique, à l'ébullition, il se change en chlorhydrate d'amidopyrène,

$$C^{32}H^{9}(AzH^{2}),HCl,$$

corps incolore dont le soluté alcoolique possède une coloration jaune, à fluorescence bleue. L'amide, $C^{32}H^{9}(AzH^{2})$, est sous forme de feuillets quadratiques, de couleur bronzée, fondant à 116°, à peine solubles dans l'eau, se dissolvant un peu mieux dans l'alcool avec une fluorescence bleue, solubles dans la benzine, l'éther et le chloroforme.

Le *pyrène dinitré*, $C^{32}H^{8}(AzO^{4})^{2}$, a été obtenu par Graebe en chauffant le carbure avec de l'acide azotique d'une densité de 1,5 ; par Goldschmiedt, comme le dérivé mononitré, au moyen d'une dissolution éthérée de pyrène, d'azotite de potassium et d'acide sulfurique.

Il cristallise dans l'acide acétique en aiguilles fines, jaunes, qui brunissent vers 150° et qui se décomposent à une température plus élevée. Il est à peine soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, mais il se dissout aisément dans l'acide acétique cristallisable (Graebe).

D'après Goldschmiedt, il brunit seulement au voisinage de 200° et fond vers 240°.

Le *tétranitropyrène*, $C^{32}H^{6}(AzO^{4})^{4}$ s'obtient en faisant bouillir pendant longtemps le dérivé dinitré avec de l'acide nitrique d'une densité de 1,5.

Il cristallise ordinairement dans l'acide acétique en lamelles brillantes, jaunâtres, parfois en aiguilles larges, fusibles au delà de 300°, très peu solubles dans l'alcool, peu solubles dans l'éther, la benzine et l'acide acétique froid, un peu mieux dans ce dernier véhicule bouillant.

II

CARBURES $C^{36}H^{14}$.

1°

DIPHÉNYLBENZINE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{36}H^{14} = C^{12}H^{4}[C^{12}H^{5}(C^{12}H^{5})]$
Atom. . . . . $C^{18}H^{14} = C^{6}H^{5}\text{-}C^{6}H^{4}\text{-}C^{6}H^{5}$.

Syn. : *Para-diphényle-benzine.*

Ce carbure a été découvert par Riese (1869) en faisant réagir le sodium sur la

benzine dibromée-α. Le métal n'agit que difficilement et n'enlève pas la totalité du brome, même sous l'influence de la chaleur. On obtient un rendement plus satisfaisant lorsque l'on opère sur un mélange de benzines bromée et dibromée ; dans cette réaction, il ne se forme pas de carbure répondant à la formule $(C^{12}H^{4})^{n}$:

$$2C^{12}H^{5}Br + C^{12}H^{4}Br^{2} + 2Na^{2} = 4NaBr + C^{12}H^{4}(C^{12}H^{5})^{2}.$$

La masse solide qui se forme renferme du diphényle, fusible à 69°, ainsi que d'autres corps bruns, amorphes, bromés, dont on n'a pu tirer aucun composé défini.

La diphénylbenzine prend encore naissance, d'après Abeljanz, dans la décomposition du potassium-benzine, $C^{12}H^{5}K$, par du bromméthyle ou de l'eau ; il se forme, en même temps que son isomère, lorsque l'on dirige de la benzine à travers un tube incandescent (Schmidt, Schultz), ou mieux encore un mélange de benzine et de toluène (Carnelley). Enfin, d'après Barth et Schreder, lorsque l'on fond du phénol avec de la potasse caustique, on obtient non seulement du diphénol, $C^{24}H^{10}O^{4}$, mais encore un corps non volatil que la poudre de zinc transforme en diphénylbenzine.

La diphénylbenzine cristallise en lames aplaties, incolores et inodores, groupées en faisceaux. Elle est insoluble dans l'eau, à peine soluble dans l'alcool et dans l'éther, à moins que l'on n'opère à l'ébullition ; elle se dissout bien dans la ligroïne, la benzine, le sulfure de carbone. Elle fond à 205° ; elle bout à 383° (Crafts), à 404° (Carnelley), vers 250° sous une pression de 45mm (Schmidt et Schultz) ; elle ne se volatilise pas dans un courant de vapeur d'eau, mais elle se sublime vers son point de fusion.

Elle est peu soluble dans l'alcool et l'acide acétique, même bouillants, un peu mieux dans l'éther, le sulfure de carbone, la ligroïne, la benzine bouillante ; son soluté benzinique possède une fluorescence bleue.

L'acide picrique est sans action sur ses solutions alcooliques.

Avec une solution acétique d'acide chromique, on obtient d'abord de l'acide paraphénylbenzoïque, $C^{26}H^{10}O^{4}$, et, par une oxydation plus profonde, de l'acide téréphtalique (Schultz).

L'acide nitrique fournit les trois dérivés suivants :

1° La *diphénylbenzine dinitrée*, $C^{36}H^{12}(AzO^{4})^{2}$, en atomes,

$$C^{18}H^{12}(AzO^{2})^{2},$$

corps que l'on obtient dans l'attaque du carbure, en solution acétique, par l'acide nitrique (Schmidt, Schultz).

Elle cristallise dans la nitrobenzine en longues aiguilles appartenant au système monoclinique, fondant à 277°, très peu solubles dans l'acide acétique bouillant, l'éther et l'alcool, beaucoup mieux dans la nitrobenzine.

L'acide chromique, en présence de l'acide acétique, l'oxyde facilement, avec formation d'un acide qui fond au-dessus de 290°.

2° La *diphénylbenzine trinitrée*, $C^{36}H^{11}(AzO^{4})^{3}$.

Se forme en attaquant directement le carbure par l'acide nitrique fumant.

Elle cristallise dans l'acide acétique en aiguilles fines, rhomboïdales, d'un jaune clair, fusibles à 195°. Une solution acétique d'acide chromique est sans action. Avec l'étain et l'acide chlorhydrique, elle engendre une base cristallisée, fusible à 169°,5, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool.

2°

ISODIPHÉNYLBENZINE.

Se produit, en même temps que la diphénylbenzine et le diphényle, lorsqu'on dirige des vapeurs de benzine à travers un tube incandescent (Schultz). On distille le produit brut, de manière à recueillir ce qui passe au-dessus de 360°; on reprend le produit distillé par l'éther ou par l'alcool bouillant; le soluté étant évaporé, on traite à chaud le résidu par l'alcool étendu : par le refroidissement, l'isodiphénylbenzine se dépose à l'état cristallisé.

Longues aiguilles groupées en forme d'étoiles, fusibles à 85°, bouillant à 363°, solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine et l'acide acétique.

L'acide picrique ne s'y combine pas. Oxydée par l'acide chromique, en solution acétique, elle donne de l'acide benzoïque et de l'acide diphénylcarbonique qui fond à 160° (Schmidt et Schultz).

Avec l'acide nitrique fumant, on obtient un dérivé trinitré,

$$C^{36}H^{11}(AzO^4)^3,$$

corps qui cristallise en aiguilles fusibles à 200°, facilement soluble à chaud dans l'acide acétique, inattaquable par l'acide chromique, en solution acétique, et que le mélange d'étain et d'acide chlorhydrique transforme en une base qui fond à 298°.

III

CARBURES $C^{38}H^{16}$.

1°

TRIPHÉNYLMÉTHANE.

Formules { Équiv . . . . $C^{38}H^{16} = C^{12}H^4\left[C^{12}H^4\left[C^{12}H^4(C^2H^4)\right]\right]$
{ Atom.. . . . . . . $C^{19}H^{16} = CH(C^6H^5)^3$.

Il a été trouvé par Kékulé et Franchimont, en 1872, dans l'action du chlorure de benzylène (chlorobenzol) sur le mercure-diphényle $Hg^2(C^{12}H^5)^2$. Le produit de la réaction est épuisé par l'éther; il se dissout en même temps un peu de chlorure de mercure-phényle que l'on décompose par l'acide chlorhydrique et par la soude. On purifie ensuite l'hydrocarbure par cristallisation dans l'alcool ou dans la benzine.

Le triphénylméthane se produit aussi en petite quantité :

1° Lorsqu'on traite un mélange de chlorure de benzylidène et de benzine par la poudre de zinc (Böttinger);

2° En chauffant la β-benzopinacoline, $C^{52}H^{20}O^2$, avec une solution alcoolique de potasse;

3° En attaquant la benzine et le benzhydrol, $C^{26}H^{12}O^2$, par l'anhydride phosphorique (Hémilian);

4° Dans l'attaque d'un mélange de benzine et de chloroforme par le chlorure d'aluminium (Friedel et Crafts), ou en remplaçant le chloroforme par l'éther méthylchlorhydrique (Schwarz);

5° En traitant par le même réactif un mélange de benzine et de phénylchloroforme (Magatti, Schwarz);

6° Dans l'action du chlorure d'aluminium sur une dissolution benzinique de perchlorure de carbone (Fischer).

Pour le préparer, on ajoute peu à peu du chlorure d'aluminium dans un mélange de 200 grammes de chloroforme et de 700 grammes de benzine; dès que le dégagement d'acide chlorhydrique cesse de se manifester, on chauffe vers 60°, et on introduit de temps en temps du chlorure d'aluminium, tant qu'il se dégage de l'acide chlorhydrique, ce qui exige un temps assez long. On verse le produit dans l'eau, on décante la couche huileuse qui se sépare et on la soumet à la distillation : il passe d'abord de la benzine, puis du diphénylméthane, ensuite, au-dessus de 300°, du triphénylméthane que l'on purifie par distillations fractionnées, puis par cristallisations dans l'alcool (E. et O. Fischer).

Il se dépose de l'alcool en cristaux brillants, inaltérables à l'air, fusibles à 92°,5 (K. et F.). La solution benzinique dépose des cristaux différents, volumineux, limpides, devenant bientôt opaques et friables; ces cristaux constituent une combinaison peu stable de benzine et d'hydrocarbure, combinaison équimoléculaire qui fond à 76° et qui perd peu à peu de la benzine au contact de l'air, le résidu étant constitué par du triphénylméthane pur. Une semblable combinaison ne semble pas susceptible de se former avec le toluène.

Le triphénylméthane bout vers 355° (F. et K.), à 360° (Hémilian), à 358-359° sous la pression de 0,754 (Crafts).

Il est soluble dans l'éther, la benzine, le chloroforme, l'alcool bouillant, peu soluble à froid dans l'alcool et dans l'acide acétique.

Avec l'acide sulfurique, il donne un dérivé trisulfoconjugué $C^{38}H^{16}(S^2O^6)^3$, en atomes :

$$CH(C^6H^4SO^3H)^3,$$

qui cristallise par l'évaporation de sa solution aqueuse et dont le sel potassique a seul été obtenu à l'état cristallisé.

Attaqué par l'acide chromique, ou par le brome et l'eau, il se transforme en triphénylcarbinol, $C^{38}H^{16}O^2$.

L'acide sulfurique le dissout à froid; en ajoutant ensuite de l'eau, il se forme un précipité que l'on peut changer en fuchsine de la manière suivante : On le traite par la poudre de zinc et l'acide acétique, puis on précipite le soluté par l'ammoniaque; on chauffe ensuite lentement ce précipité sur une lame de platine, en présence de l'acide chlorhydrique.

Voici l'énumération de ses dérivés de substitution actuellement connus :

1° *Chlorotriphénylméthane.*

Formules { Équiv. . . . . $C^{38}H^{15}Cl$
Atom. . . . . $C^{19}H^{15}Cl = (C^6H^5)^3CCl$.

Syn. : *Chlorure de triphénylcarbinol.*

Il se forme dans la réaction du perchlorure de phosphore sur le triphénylcarbinol. On ajoute au produit obtenu 5 à 6 fois son volume de ligroïne et on évapore le résidu filtré, de manière à le réduire au plus petit volume possible, puis on le refroidit dans l'eau glacée (Fischer).

Ses cristaux fondent de 105 à 115° (Hémilian). A une température supérieure à 250°, il se dégage de l'acide chlorhydrique, tandis qu'il se forme simultanément du tri, du di et du phénylméthane. Au contact de l'eau froide, il reproduit lentement son générateur, avec production d'acide chlorhydrique :

$$C^{38}H^{15}Cl + H^2O^2 = HCl + C^{38}H^{16}O^2,$$

décomposition qui s'effectue rapidement dans l'eau chaude; en remplaçant celle-ci par de l'alcool, il se forme à la fois de l'éther éthylique et du triphénylcarbinol.

2° *Bromotriphénylméthane.*

Formules { Équiv. . . . . $C^{38}H^{15}Br$
Atom. . . . . $C^{19}H^{15}Br = (C^6H^5)^3CBr$.

Il prend naissance lorsque l'on expose au soleil une solution sulfocarbonique du carbure contenant une molécule de brome (Schwarz).

Il se dépose dans la benzine en petits grains cristallisés qui fondent à 152°; au-dessus de cette température, vers 200°, il développe de l'acide bromhydrique; chauffé plus fortement, il se transforme en phénylène-diphénylméthane, $C^{38}H^{14}$:

$$C^{38}H^{15}Br \quad HBr + C^{38}H^{14}.$$

L'eau et les alcalis, même à chaud, ne le décomposent que lentement; mais en présence de l'eau et de l'acide acétique, il régénère facilement le triphénylcarbinol.

En faisant réagir le brome sur le carbure dans l'obscurité, Schwarz a obtenu un produit de substitution plus avancé, cristallisant en tablettes brunes, ayant pour formule $C^{38}H^{13}Br^4$, ou peut-être $C^{38}H^{16}Br^4$.

3° *Trinitrotriphénylméthane.*

Formules { Équiv. . . . . . . $C^{38}H^{13}(AzO^4)^3$
Atom. . . . . . . $C^{19}H^{13},Az^3O^6 = CH(C^6H^4,AzO^2)^3$.

Obtenu par Fischer en introduisant peu à peu le carbure dans l'acide azotique bien refroidi et d'une densité de 1,5; on précipite par l'eau et on reprend le précipité par l'acide acétique.

Il cristallise dans la benzine en petites écailles qui fondent à 203° (Ilémilian), à 206-207° (Fischer). Il est très peu soluble dans l'acide acétique froid, dans l'éther et la benzine. Il engendre par réduction un dérivé triamidé, $C^{38}H^{13}(AzH^2)^3$; avec l'acide chromique, en présence de l'acide acétique, du triphénylcarbinol trinitré.

On connaît encore beaucoup d'autres dérivés amidés qui peuvent être rapportés au triphénylméthane et qui ont été surtout étudiés par Fischer : l'amidotriphénylméthane, $C^{38}H^{17}Az$; la combinaison de ce corps avec la benzine, $C^{38}H^{17}Az,C^{12}H^6$; le diméthyl-amido-triphénylméthane, $C^{42}H^{21}Az$; des composés qui renferment à la fois de l'iode et de l'azote dans leurs molécules, etc.

2°

BENZYLDIPHÉNYLE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{38}H^{16} = C^6H^4[C^6H^4(C^{14}H^8)]$
Formules { Atom. . . . . $C^{19}H^{16} = C^6H^5.CH^2.C^6H^4.C^6H^5$.

Existe sous deux formes isomériques α et β.

La *variété* α ou *para-benzyldiphényle* prend naissance, en même temps que son isomère, lorsque l'on traite par la poudre de zinc un mélange de diphényle et de chlorure de benzyle (Goldschmiedt).

A cet effet, on chauffe au bain-marie, avec la poudre de zinc, 4 p. de chlorure de benzyle et 5 p. de diphényle. Le dégagement d'hydrogène ayant cessé, on soumet à la distillation le produit de la réaction : il passe au-dessus de 360° un liquide jaune, à fluorescence bleue, qui cristallise en partie dans le récipient. On sépare les cristaux ; on redistille le liquide dans le vide, ce qui fournit une nouvelle quantité de cristaux. Le premier produit constitue l'isomère α, le second l'isomère β.

Le para-benzyldiphényle est soluble dans l'alcool, l'éther, la ligroïne, l'acide acétique cristallisable, surtout à chaud. Il fond à 85° et bout vers 285-286°, sous la pression de 0,110.

Avec le brome et l'acide nitrique, il ne fournit guère que des produits résineux ; l'acide sulfurique le dissout à chaud avec une coloration rouge ; l'acide picrique ne semble pas susceptible de s'y combiner.

Chauffé au bain-marie avec une solution acétique d'acide chromique, il se transforme en phénylbenzophénone, $C^{38}H^{14}O^2$, corps qui se présente sous la forme de cristaux fondant à 104°, solubles dans le chloroforme, l'alcool, la benzine, l'acide sulfurique. Par une oxydation plus profonde, avec un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potassium par exemple, on obtient finalement un acide monobasique, $C^{28}H^{10}O^{16}$, fusible à 194-196°, probablement identique avec l'acide benzoylbenzoïque de Zincke.

La *variété* β, *isobenzyldiphényle*, fond à 54° et bout à 283-284° sous la pression de 0,110. Elle possède à un haut degré la propriété de rester en surfusion ; elle est beaucoup plus soluble dans la plupart des dissolvants que la variété *para ;* elle se comporte comme cette dernière vis-à-vis du brome, des acides nitrique, picrique et sulfurique.

IV

CARBURES $C^{40}H^{18}$.

1°

TOLYLDIPHÉNYLMÉTHANE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{40}H^{18}$
{ Atom.. . . . . $C^{20}H^{18} = (C^6H^5)^2CH.(C^6H^4.CH^3)$.

Comme le benzyldiphényle, ce carbure est connu sous deux modifications isomériques, α et β.

L'isomère α a été obtenu par Em. et Otto Fischer en traitant la benzaniline de la manière suivante : On dissout 100 grammes de cette base dans 500 grammes d'acide sulfurique et on fractionne par portions de 40 grammes; dans chacune d'elles on ajoute 5^{cc} d'eau et on sature par l'acide azotique à froid; l'acide nitrique en excès étant enlevé par des insufflations d'air, on ajoute 250 grammes d'alcool et on porte à l'ébullition. On réunit les liqueurs, on les neutralise par une solution très concentrée de potasse caustique, puis on les évapore jusqu'aux 3/4 de leur volume; on étend d'eau et on agite le soluté avec de l'éther. Ce dernier véchicule, à l'évaporation ou par distillation, abandonne un résidu que l'on purifie par cristallisation dans l'esprit-de-bois.

Il cristallise en prismes agglomérés, fusibles à 59-59°,5, bouillant sans décomposition au delà de 360°, facilement soluble dans l'éther, la benzine, la ligroïne, fort peu dans l'alcool froid et dans l'esprit de bois.

Une solution acétique d'acide chromique le change en diphényltolylcarbinol, $C^{40}H^{18}O^2$, par fixation directe d'oxygène. Traité par l'acide nitrique fumant, il engendre plusieurs produits, notamment un dérivé trinitré qui, traité par l'acide acétique et la poudre de zinc, régénère la leucaniline, $C^{40}H^{21}Az^3$.

L'isomère β, *para-diphényltolylméthane*, se prépare comme le triphénylméthane, c'est-à-dire au moyen de l'anhydride phosphorique sur du benzhydrol et du toluène (Hémilian), ou sur de la benzine et du para-phényltolylcarbinol (Em. et O. Fischer).

Il cristallise dans l'alcool en fins prismes, fusibles à 71°, et qui distillent sans décomposition au delà de 360° (Fischer). Il est peu soluble dans la ligroïne, mais facilement dans la benzine, l'acide acétique et l'alcool bouillant.

Par oxydation, il fournit d'abord directement un alcool tertiaire, $C^{40}H^{18}O^2$, puis un acide organique bien caractérisé, $C^{40}H^{16}O^6$, que l'on obtient aisément au moyen d'un mélange d'acide chromique et d'acide sulfurique étendu.

Il se comporte vis-à-vis du brome, ainsi que des acides sulfurique et nitrique, comme le triphénylméthane, mais ses dérivés sont difficiles à purifier (Hémilian).

2°

DIBENZYLBENZINE.

Formules { Équiv. . . . . . . $C^{40}H^{18} = C^{14}H^{6}[C^{14}H^{6}(C^{12}H^{6})]$
Formules { Atom. . . . . . . $C^{20}H^{16} = C^{6}H^{4}[C^{6}H^{5} . CH^{2}]^{2}$.

Ce carbure a été préparé par Zincke en faisant réagir la poudre de zinc sur un mélange de benzine et de chlorure de benzyle. En soumettant à la distillation le produit de la réaction, il passe d'abord du diphénylméthane, puis une substance qui se concrète en cristaux et qui est constituée par un mélange de deux isomères, α et β, que l'on peut séparer au moyen de l'alcool.

Ces deux corps prennent encore naissance dans l'action des méthylal sur la benzine, en présence de l'acide acétique et de l'acide sulfurique (Baeyer) ; on peut remplacer le méthylal par l'alcool benzylique (Meyer et Wurster).

La *dibenzylbenzine*-α s'isole de la manière suivante : On traite le mélange des deux hydrocarbures par l'éther et l'alcool, qui s'emparent de préférence de l'isomère β ; on reprend ensuite le résidu par l'alcool bouillant.

Elle est sous forme de belles lames brillantes ou de tables rhomboïdales qui fondent à 86° ; elle est peu soluble dans l'alcool, tandis qu'elle se dissout aisément dans la benzine, le chloroforme, le sulfure de carbone.

Oxydée par l'acide chromique, elle fournit d'abord l'α-dibenzoylbenzine, puis, par une oxydation plus profonde, l'acide α-dibenzoylbenzoïque.

Elle ne se combine pas à l'acide picrique.

On connaît un dérivé chloré, le *tétrachlorodibenzylbenzol*, $C^{40}H^{14}Cl^{4}$, en atomes,

$$C^{20}H^{14}Cl^{4} = C^{6}H^{4}(C^{6}H^{5} . CCl^{2})^{2}.$$

L'*isomère* β, beaucoup plus soluble que le précédent dans les dissolvants, cristallise en houppes soyeuses, fusibles à 78°. A l'oxydation, il donne la β-dibenzoylbenzine, puis l'acide β-dibenzoylbenzoïque.

Zincke le considère comme un *orthodérivé*, alors que l'isomère α serait le dérivé *para*.

Chose curieuse, un mélange à parties égales de ces deux isomères peut cristalliser à chaud dans l'alcool en lamelles brillantes, qui fondent d'une manière constante à 83-84°.

V

CARBURES $C^{42}H^{20}$

1°

DIBENZYLTOLUÈNE.

Formules { Équiv. . . . . . . $C^{42}H^{20} = C^{14}H^{6}[C^{14}H^{6}(C^{14}H^{8})]$
Formules { Atom. . . . . . . $C^{21}H^{20} = CH . C^{6}H^{5}(C^{6}H^{4} . CH^{3})^{2}$.

Obtenu secondairement dans la préparation du benzyltoluène, c'est-à-dire au

moyen du chlorure de benzyle, du toluène et de la poudre de zinc. Il existe probablement sous plusieurs formes isomériques.

Liquide huileux, doué d'une légère odeur aromatique, bouillant à 392-396°, et seulement à 280-285° sous la pression de 30 à 40 millimètres ; sa densité est égale à 1,049. Il est fluorescent.

Lorsque l'on dirige ses vapeurs à travers un tube incandescent, il se décompose en hydrogène, toluène, anthracène et isoanthracène.

L'acide picrique est sans action sur lui. A l'oxydation, on obtient une diacétone $C^{32}H^{16}O^4$, deux acides isomériques $C^{32}H^{14}O^8$, un acide $C^{32}H^{10}O^4$, de l'acide benzoïque et de l'acide acétique.

2°

PHÉNYLDITOLYLMÉTHANE.

$$\text{Formules} \begin{cases} \text{Équiv.} \ldots\ldots & C^{42}H^{20} = C^{12}H^4[C^{14}H^6 . C^{14}H^6(C^2H^4)] \\ \text{Atom.} \ldots\ldots & C^{21}H^{20} = (CH^3 . C^6H^4)^2 . CH(C^6H^5). \end{cases}$$

Obtenu par Zincke et Thorner en chauffant à 300° la β-phénylpinacoline, $C^{56}H^{24}O^2$, avec de la chaux sodée. Dans cette réaction, il se forme en outre de l'acide benzoïque conformément à l'équation suivante :

$$C^{56}H^{24}O^2 + NaHO^2 = C^{42}H^{20} + C^{14}H^5NaO^4.$$

Il cristallise en petits prismes ou en fines aiguilles réunies en mamelons, fusibles à 55-56°, très solubles dans l'éther, le chloroforme, la benzine, le sulfure de carbone, peu solubles à froid dans l'alcool et dans l'acide acétique [1].

VI

CARBURES $C^{44}H^{22}$ *et* $C^{50}H^{28}$.

Indépendamment des carbures $C^{2n}H^{2n-22}$ qui viennent d'être décrits, on a encore signalé d'autres carbures d'hydrogène analogues, ou des dérivés correspondants, notamment :

1° *Un propyltriphénylméthane*, $C^{44}H^{22}$, en atomes,

$$C^{22}H^{22} = C^3H^7 . C^6H^4 . CH(C^6H^5)^2,$$

dont on connaît le dérivé diamido-tétraméthylé, $C^{52}H^{32}Az^2$, en atomes,

$$C^{26}H^{32}Az^2 = C^3H^7 . C^6H^4 . CH[C^6H^4 . Az(CH^3)^2]^2,$$

corps que l'on obtient en faisant digérer pendant plusieurs jours, à la température de 120°, le cuminol, avec de la diméthylaniline, du chlorure de zinc et un peu d'eau.

Ce dérivé cristallise dans l'alcool en longues aiguilles fusibles à 118-119°. Il

1. *Jahresb. Chem.*, p. 656, 1878.

paraît susceptible de donner avec l'acide nitrique concentré un dérivé hexanitré; il forme avec l'acide picrique un composé qui a pour formule

$$C^{32}H^{32}Az^{2}.2C^{12}H^{3}(AzO^{4})^{3}O^{2},$$

corps qui fond à 156° et qui détone au voisinage de 200°.

Enfin on a décrit un dérivé iodé, $C^{32}H^{32}Az^{2}(C^{2}H^{3}I)^{2}$, qui se dissout facilement dans l'eau bouillante et qui fond au voisinage de 200° (Ziegler).

2° Un *carbure*, $C^{30}H^{28}$, qui se produit en petite quantité, en même temps que le ditolyléthane, lorsque l'on traite un mélange de paraldéhyde et de toluène dans de l'acide sulfurique concentré et refroidi.

Le produit brut de la réaction contient des corps qui passent au-dessus de 300° et dont on isole l'hydrocarbure par distillation fractionnée (Fischer).

Il bout à 350-360° et prend sans doute naissance d'après l'équation suivante :

$$3C^{14}H^{8} + 2C^{4}H^{4}O^{2} = 2H^{2}O^{2} + C^{30}H^{28}.$$

CHAPITRE XV

CARBURES PYROGÉNÉS DIVERS

Ces hydrocarbures renferment encore moins d'hydrogène que ceux qui viennent d'être décrits. Quelques-uns d'entre eux s'obtiennent synthétiquement d'après les méthodes qui ont été précédemment exposées ; la plupart prennent naissance dans des réactions pyrogénées effectuées à des températures très élevées et apparaissent comme les termes ultimes de la décomposition des matières organiques. C'est ainsi qu'on les retrouve dans les produits les plus fixes du goudron de houille.

Les proportions d'hydrogène qu'ils renferment devenant de plus en plus faibles, il en résulte que leurs formules ne sont pas toujours connues avec certitude. D'ailleurs, à l'exception de deux ou trois d'entre eux, comme le chrysène, le dinaphtyle, ils sont peu importants. On va les décrire successivement en adoptant la classification qui a été adoptée jusqu'ici, c'est-à-dire en prenant pour base le rapport du carbone à l'hydrogène.

CARBURES $C^{2n}H^{2n-24}$

I

CARBURES $C^{36}H^{12}$

CHRYSÈNE

Formules { Équiv. . . . . . . $C^{36}H^{12}$
{ Atom. . . . . . . $C^{18}H^{12} = \left\{ \begin{array}{l} C^6H^4 . CH \\ \qquad\ \ \| \\ C^{10}H^6 . CH \end{array} \right.$

Le chrysène a été découvert par Laurent, en même temps que le pyrène, dans les derniers produits de la distillation d'un goudron de houille, provenant de la fabrication du gaz d'éclairage à l'aide de diverses matières grasses, liquides et solides.

Déjà, en distillant d'autres matières organiques, divers chimistes avaient fait la remarque qu'il se condensait dans le col de la cornue, vers la fin de l'opération, une matière jaune rougeâtre, plus ou moins consistante, par exemple : dans la distillation du succin (Colin, Robiquet, Drapier) ; dans celle des huiles grasses et

en particulier de l'huile de ricin (Bussy, Lecanu); avec diverses térébenthines et le bitumé de Pechbronn (Caillot); dans la distillation du copal (Guibourt), etc.

Pour isoler l'hydrocarbure, Laurent a opéré de la manière suivante : Après avoir séparé par distillation les 4/5 de la matière goudronneuse citée plus haut, on distille le résidu dans une autre cornue, en ayant soin de ne recueillir que les dernières portions, lesquelles se solidifient partiellement, soit dans le récipient, soit dans le col de la cornue; on exprime, on épuise le résidu à plusieurs reprises par l'éther, le produit dissous étant constitué par du pyrène.

Ainsi préparé, ce carbure d'hydrogène n'est évidemment pas un corps pur. D'après M. Berthelot, il renferme surtout de l'anthracène.

Pour l'obtenir synthétiquement, M. Berthelot fait passer des vapeurs de benzine à travers un tube chauffé au rouge; on recueille ces produits condensés et on procède à leur séparation par des distillations fractionnées; il passe d'abord de la benzine, puis du diphényle, et, au-dessus de 360°, du chrysène que l'on purifie par compression et par des cristallisations répétées dans l'alcool. On l'obtient encore, suivant M. Berthelot, lorsque l'on chauffe au rouge, en tubes scellés, du diphényle dans une atmosphère inerte, comme l'hydrogène, la formation du chysène dans les deux réactions étant exprimées par les formules suivantes :

$$3C^{12}H^{6} = C^{36}H^{12} + 3H^{2}$$
$$3C^{24}H^{10} = C^{36}H^{12} + 3C^{12}H^{6}.$$

Dans le dernier cas, le diphényle se transformerait en benzine et en phénylène,

$$C^{24}H^{10} = C^{12}H^{6} + C^{12}H^{4},$$

et le phénylène se triplerait au moment où il prend naissance pour constituer le chrysène.

D'après Schultz, le carbure qui se forme lorsque la benzine passe à travers un tube incandescent, serait la paradiphénylbenzine, $C^{36}H^{14}$, et le corps fusible à 200°, de M. Berthelot, serait un mélange de diphényle et de paradiphénylbenzine.

On a observé la production du chrysène :

1° En faisant passer à travers des tubes chauffés au rouge le produit distillé des goudrons de lignite et de tourbe (Liebermann et Burg, Adler). Par exemple, dans la distillation de la lignite de Kenngott, on recueille un sublimé qui se dépose dans le haut des cornues et dans les serpentins sous forme d'une masse verte, résinoïde; on l'épuise par le sulfure de carbone et on fait cristalliser le résidu dans la benzine ou dans l'acide acétique. Ce corps, qui fond à 247-248°, n'est autre chose que le chrysène (Adler).

2° En obligeant les vapeurs d'azobenzol à traverser un tube chauffé au rouge. Il se forme du chrysène, de l'acide cyanhydrique, de l'ammoniaque, du diphényle, de l'anthracène, et il reste dans la cornue une matière charbonneuse (Claus et Suckert).

3° En dirigeant des vapeurs de benzylnaphtylméthane à travers un tube incandescent (Graebe, Bungener).

On réalise cette synthèse en transformant d'abord l'acide phénylacétique en benzylnaphtylacétone ; ce dernier corps, chauffé à 150-160° avec de l'acide iodhydrique et du phosphore, donne le carbure $C^{36}H^{16}$, que l'on fait passer dans un tube

rouge. Les produits condensés traités par le sulfure de carbone et purifiés par cristallisation dans l'alcool bouillant, fournissent du chrysène qui a été caractérisé par son point de fusion et par sa transformation en chrysoquinon.

Pour préparer le chrysène, Liebermann conseille de traiter par le sulfure de carbone les derniers produits que l'on recueille dans la distillation de la houille, de manière à ne laisser comme résidu que du coke dans la cornue. Les produits plus solubles, comme le pyrène, sont enlevés par le dissolvant, tandis que le résidu est purifié par deux ou trois cristallisations dans le xylène bouillant.

Comme on ne peut décolorer le carbure ni par des cristallisations répétées, ni même par sublimation, il faut le traiter à la température de 240° par de l'acide iodhydrique et du phosphore rouge. On peut aussi l'oxyder incomplètement par l'acide chromique, qui détruit la matière colorante ; ou mieux encore le chauffer dans de l'alcool additionné d'acide azotique (Liebermann).

Schmidt a proposé de prendre pour point de départ l'anthracène brut, fusible à 207°. On fait bouillir la solution filtrée de 50 grammes de ce produit dans 5 litres d'alcool à 95°, contenant 30 grammes d'acide nitrique d'une densité de 1,5. Par le refroidissement, il se précipite une combinaison de dinitro-anthraquinon et de chrysène que l'on attaque par le mélange d'étain et d'acide chlorhydrique, ce qui met le carbure en liberté. Il suffit ensuite de le faire cristalliser dans la benzine pour l'obtenir sensiblement décoloré.

Le chrysène pur se dépose de l'alcool bouillant ou de l'acide acétique cristallisable en grandes lames incolores, appartenant au système du prisme rhomboïdal, et possédant, ainsi que ses dissolutions, une belle fluorescence d'un bleu violet. Il fond à 248-250° (Graebe), à 250° (Schmidt), se sublime déjà au-dessous de ce point de fusion et distille au-dessus de 360°. Sa densité de vapeur a été trouvée par Knecht de 7,95 (Théorie : 7,89).

Il est très peu soluble à froid dans l'éther, le sulfure de carbone, l'alcool, la benzine ; assez soluble à chaud dans ces deux derniers liquides, et surtout dans les carbures benzéniques bouillant vers 150°. D'après Bechi, 100 p. d'alcool absolu en prennent 0,097 à 16° et 0,17 à l'ébullition. 100 p. de toluène en dissolvent davantage : 0,24 à 18° et 5,39 à 100°. L'acide sulfurique concentré le dissout avec une coloration bleue ; en présence d'un grand excès de ce réactif, à chaud, il se forme des dérivés sulfoconjugués.

Chose curieuse, la plupart des réactifs l'attaquent plus facilement lorsqu'il est encore coloré en jaune que lorsqu'il est incolore et complètement pur.

Au rouge, l'éthylène réagit sur le chrysène avec formation de benzine et d'anthracène :

$$C^4H^4 + C^{36}H^{12} = C^{28}H^{10} + C^{12}H^6.$$

Dans les mêmes conditions, avec l'hydrogène, on recueille du diphényle et de la benzine :

$$C^{36}H^{12} + 3H^2 = C^{24}H^{10} + C^{12}H^6.$$

C'est en vertu de ces décompositions et d'après son mode de formation que le chrysène a été considéré par M. Berthelot comme du phénylène trois fois condensé,

$$3C^{12}H^4 = C^{36}H^{12},$$

et que la formule actuelle a été admise, celle que Laurent avait adoptée primitivement, $C^{24}H^{8}$, étant maintenant abandonnée.

Une solution acétique d'acide chromique, à l'ébullition, transforme le chrysène en chrysoquinon, $C^{36}H^{10}O^{4}$, corps formé d'aiguilles d'un jaune rougeâtre, qui fondent à 220° en se décomposant, et qui donnent des produits de substitution avec le chlore, le brome, l'acide nitrique. Par une oxydation plus profonde, il semble se former d'abord un autre quinon ; on obtient finalement de l'acide phtalique.

L'acide azotique ordinaire est sans action sur le chrysène ; l'acide fumant engendre un dérivé tétranitré.

Le chlore n'a pas d'action sensible à la température ordinaire ; à chaud, il donne un dérivé de substitution dichloré; avec le brome, en solution sulfocarbonique, il se précipite un dérivé dibromé.

Le chrysène résiste énergiquement à l'hydrogénation : l'amalgame de sodium est sans action sur lui; on ne parvient pas à un meilleur résultat avec le mélange d'acide iodhydrique et de phosphore, même à la température de 200°.

Le perchlorure d'antimoine réagit à chaud avec une grande énergie. D'après Ruoff, il se forme dans cette réaction de la benzine perchlorée, de l'éthane et du méthane perchlorés [1].

Les combinaisons avec l'acide picrique et le réactif de Fritzsche sont caractéristiques.

Le picrate,

$$C^{36}H^{12},C^{12}H^{3}(AzO^{4})^{3}O^{2},$$

se dépose en longues aiguilles rouges par l'évaporation lente d'un mélange de solutions moyennement concentrées de carbure et d'acide picrique dans la benzine (Galletly). L'alcool dissocie cette combinaison, qui n'est stable qu'en présence d'une dissolution alcoolique d'acide picrique.

La combinaison de dinitro-anthraquinon,

$$C^{36}H^{12},C^{28}H^{6}(AzO^{4})^{2}O^{4},$$

est en fines aiguilles rouges qui fondent à 294°, en se décomposant partiellement ; elle est assez soluble dans l'acide acétique glacial, mais l'alcool, l'éther, le chloroforme, le sulfure de carbone n'en prennent que des traces. Les acides nitrique, sulfurique, chromique, etc., mettent l'anthraquinon dinitré en liberté, tandis que le carbure se combine le plus souvent avec l'excès de réactif; par réduction, au moyen du mélange d'étain et d'acide chlorhydrique, le chrysène se sépare, les produits de réduction du quinon dinitré restant en dissolution (Schmidt).

Morton a donné la description des spectres d'absorption et de fluorescence du chrysène à l'état solide et à l'état de dissolution : ils se rapprochent de ceux de l'anthracène. C'est ainsi que le spectre de fluorescence du chrysène présente quatre maxima de lumière dont les positions dépendent de la nature du dissolvant, et qu'il existe trois spectres d'absorption.

Voici l'énumération des dérivés par substitution actuellement connus avec certitude.

1. *Deutsch. Chem. Gesellschaft*, p. 1234; 1877.

DÉRIVÉS CHLORÉS ET BROMÉS.

1° *Chrysène dichloré*, $C^{36}H^{10}Cl^2$; en atomes, $C^{18}H^{10}Cl^2$.

Se forme lorsque l'on fait réagir à 100° le chlore gazeux sur le chrysène (Schmidt).

Après des cristallisations répétées dans l'alcool ou dans la benzine, il se présente en fines aiguilles blanches, fusibles à 267° et sublimables en cristaux aiguillés. Il est à peine soluble dans l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone, même à l'ébullition ; il se dissout un peu mieux dans la benzine bouillante.

Il n'est attaqué par la potasse alcoolique qu'en vase clos et sous l'influence de la chaleur.

2° *Chrysène trichloré*, $C^{36}H^9Cl^3$; en atomes, $C^{18}H^9Cl^3$.

Obtenu par Schmidt en faisant passer un courant de chlore sur le carbure chauffé à 160-170°, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide chlorhydrique.

Il se dépose d'une solution benzinique bouillante en aiguilles fines, presque complètement insolubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, n'entrant en fusion qu'à une température supérieure à 300°.

3° *Chrysène décachloré*, $C^{36}H^2Cl^{10}$; en atomes, $C^{18}H^2Cl^{10}$.

Se produit en même temps que le dichlorochrysoquinon lorsqu'on chauffe à 200° le chrysoquinon avec un mélange de perchlorure et d'oxychlorure de phosphore.

Résine rougeâtre, difficilement soluble dans la plupart des dissolvants (Liebermann).

4° *Chrysène dibromé*, $C^{36}H^{10}Br^2$; en atomes, $C^{18}H^{10}Br^2$.

Obtenu par Schmidt en ajoutant à du brome, en solution sulfocarbonique, du chrysène dissout dans le même dissolvant.

Il cristallise dans la benzine en aiguilles blanches qui fondent à 273° et qui se subliment sans altération en aiguilles déliées ; il ne se dissout guère notablement que dans la benzine bouillante.

Oxydé par une dissolution acétique d'acide chromique, il se transforme en chrysoquinon. Il n'est pas attaqué par l'acide nitrique dilué ou concentré; avec l'acide fumant, il y a élimination de brome, et l'eau précipite une poudre jaune qui est un dérivé tétranitré.

La potasse aqueuse ou alcoolique est sans action sur lui, même à l'ébullition ; mais en vase clos, à la température de 180°, il y a formation de bromure de potassium et régénération du carbure; il en est de même lorsqu'on le calcine avec de la chaux vive.

Dirigées sur du chrysène pulvérisé, les vapeurs de brome sont rapidement absorbées, avec formation d'un produit jaune brun qui cristallise dans la benzine bouillante, après des lavages à l'éther, en fines aiguilles constituant probablement un mélange de dérivés perbromés, probablement de chrysène tétrabromé et d'autres produits de substitution.

DÉRIVÉS NITRÉS.

1° *Chrysène mononitré*, $C^{36}H^{11}(AzO^4)$; en atomes, $C^{18}H^{11}(AzO^2)$.

D'après Liebermann, ce corps prend naissance lorsqu'on chauffe longtemps le carbure avec de l'alcool additionné d'acide nitrique d'une densité de 1,4. On sépare l'excès de chrysène, qui s'est décoloré, en mettant à profit sa plus grande solubilité dans l'alcool bouillant.

On arrive encore au même résultat lorsque l'on chauffe au bain-marie du chrysène jaune finement pulvérisé avec de l'acide azotique d'une densité de 1,25. On purifie le produit de la réaction par cristallisation dans la benzine, puis par sublimation.

Il est sous forme de prismes croisés, épais, fusibles à 109°, susceptibles de se sublimer en longues aiguilles. Il se dissout peu dans l'éther, l'alcool et le sulfure de carbone, un peu mieux dans la benzine et dans l'acide acétique cristallisable.

2° *Chrysène dinitré*, $C^{36}H^{10}(AzO^4)^2$; en atomes, $C^{18}H^{10}(AzO^2)^2$.

Lorsqu'on chauffe le chrysène avec de l'acide nitrique d'une densité de 1,2, on obtient le produit décrit autrefois par Laurent, mélange de dérivés mono, di et tétranitrés. Par sublimation, le dérivé tétranitré se charbonne, tandis que le dérivé dinitré se sublime, mais il est accompagné d'un peu du précédent ; on opère la séparation par des cristallisations dans la benzine ou dans l'acide acétique.

Aiguilles fines, jaunes, fondant au-dessus de 300°, à peine solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine ; un peu mieux dans l'acide acétique bouillant.

3° *Chrysène tétranitré*, $C^{36}H^{8}(AzO^4)^4$; en atomes, $C^{18}H^{8}(AzO^2)^4$.

Il prend naissance lorsque l'on attaque le chrysène par l'acide nitrique fumant, ou encore par une ébullition prolongée avec l'acide concentré.

Il est presque insoluble dans la plupart des dissolvants ; toutefois, il se dissout un peu dans l'acide acétique cristallisable, qui l'abandonne par le refroidissement en aiguilles jaunes, fusibles au delà de 300°. Chauffé à une température plus élevée, il fait explosion.

Avec l'acide nitrique, à 170°, il se transforme en un acide très hygroscopique. L'acide chromique le brûle presque complètement. Le mélange d'étain et d'acide chlorhydrique fournit un produit résineux, mal défini (Graebe).

4° *Chrysène tribromo-dinitré*, $C^{36}H^{7}Br^{3}(AzO^4)^2$; en atomes, $C^{18}H^{7}Br^{3}(AzO^2)^2$.

Se prépare en faisant réagir directement le brome sur le dérivé tétranitré; dans cette réaction, deux groupes (AzO^4) sont expulsés par le brome (Adler).

Corps qui cristallise dans l'alcool bouillant sous forme d'aiguilles d'un jaune rouge, peu solubles dans l'éther et dans la benzine ; il se décompose avant de fondre et n'est pas attaqué par une dissolution alcoolique de potasse.

Isomères du chrysène.

A la formule $C^{36}H^{12}$ répondent deux autres carbures qui paraissent isomériques avec le chrysène, savoir :

1° L'*isochrysène*, $C^{36}H^{12}$ [triphénylène $(C^{12}H^4)^3$?]; en atomes, $C^{18}H^{12}$.

D'après Schultz, lorsqu'on attaque la bromobenzine par le sodium, dans la pré-

paration du diphényle, il se forme une petite quantité d'un carbure isomère avec le chrysène, fondant à 196° et en se combinant par l'acide picrique.

Dans la décomposition par la chaleur des vapeurs de benzine, on isole un carbure ayant le même point de fusion, mais donnant avec l'acide picrique une combinaison d'une couleur orange. Cet hydrocarbure est considéré par Schmidt et Schultz comme un triphénylène.

2° *Un carbure* $C^{36}H^{12}$, retiré par Burg du goudron de lignite[1].

On précipite le produit huileux, qui passe à une haute température par l'acide picrique, et on isole le carbure au moyen de l'ammoniaque. Il en résulte un liquide huileux que l'on dissout dans le sulfure de carbone, ce soluté fournissant par l'action du chlore ou du brome des dérivés ayant pour formule $C^{36}H^{8}Cl^{4}$ et $C^{36}H^{8}Br^{4}$; ces deux corps, qui ne cristallisent guère que dans le xylol bouillant, traités par la poudre de zinc, reproduisent leur générateur.

Il cristallise en petites lamelles à fluorescence jaune verte, fusibles à 122°, solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, l'acide acétique cristallisable, le sulfure de carbone.

Oxydé par l'acide chromique, en solution acétique, il fournit un corps amorphe, d'un rouge brun, qui paraît être un quinon, $C^{36}H^{10}O^{4}$, corps soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, l'acide acétique.

Sa solution chloroformique, traitée par le brome, donne un dérivé tribromé, $C^{36}H^{9}Br^{3}$, qui se dépose de sa solution alcoolique bouillante en petits cristaux aiguillés.

3° Un *carbure* $C^{36}H^{12}$, obtenu en petite quantité, comme produit secondaire, par Ador et Crafts dans la réaction du chlorure d'aluminium sur un mélange de naphtaline et d'anhydride phtalique.

Ce carbure ne se combine pas à l'acide picrique; l'acide nitrique dilué, et même concentré, ne l'oxyde pas, mais donne un dérivé nitré, résineux, soluble dans l'alcool. Dissous dans le sulfure de carbone, puis traité par le brome, il fournit un bromure peu soluble dans l'alcool, se dissolvant bien dans l'éther, cristallisant en grains qui fondent à 112°.

Le rendement est très faible; cet hydrocarbure est encore mal connu, et sa composition est douteuse, car il donne à l'analyse des chiffres qui se rapportent aussi bien au pyrène qu'au chrysène.

1. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. IX, 1207.

II

CARBURES $C^{38}H^{14}$

DIPHÉNYLÈNE-PHÉNYLMÉTHANE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{38}H^{14}$
Atom.. . . . . $C^{19}H^{14} = \genfrac{}{}{0pt}{}{C^6H^4}{C^6H^4} > CH(C^6H^5)$.

Carbure décrit pour la première fois par Hémilian sous le nom de *diphényle-phénylène-méthane*.

Il a été obtenu en chauffant au bain-marie, à la température de 200°, le chlorure de triphénylcarbinol (éther chlorhydrique du triphénylcarbinol). Il se dégage d'abord de l'acide chlorhydrique et la masse brunit; il passe ensuite, au-dessus de 300°, une huile peu colorée qui se concrète en un corps dur, cristallin, que l'on purifie par cristallisation dans l'acide acétique bouillant.

Aiguilles fines, soyeuses, enchevêtrées, fondant à 138°, peu solubles dans l'éther et l'alcool froid[1].

Lorsqu'on introduit de la poudre de zinc dans une solution benzinique du chlorure de triphénylcarbinol et que l'on fait bouillir le mélange, il se dégage beaucoup d'acide chlorhydrique, et l'on retrouve parmi les produits de la réaction, le carbure fusible à 138°; il ne se forme pas de tétraphénylméthane dans cette réaction, comme l'indique la théorie.

Le diphénylène-phénylméthane se produit encore :

1° Lorsqu'on soumet à la distillation sèche le phtalate de calcium (Miller);

2° Dans la déshydration d'un mélange d'alcool fluorénique et de benzine par l'anhydride phosphorique ou par l'acide sulfurique concentré.

A cet effet, on chauffe un vase clos pendant cinq heures environ, à la température de 140-150°, 10 p. d'alcool fluorénique (préparé par la méthode de (Friedlander), dissous dans la benzine, avec 12 p. d'anhydride phosphorique, on le purifie par distillation et par cristallisation dans l'acide acétique. Il prend naissance d'après l'équation suivante :

$$C^{26}H^{10}O^2 + C^{12}H^6 = H^2O^2 + C^{38}H^{14}.$$

On voit que l'alcool fluorénique se comporte d'une manière analogue au benzhydrol qui fournit, dans des circonstances analogues, du triphénylméthane.

Toutefois, la réaction est ici moins nette, car on observe la formation de produits résineux dont la nature est inconnue.

Le diphénylène-phénylméthane, dérivé de l'alcool fluorénique, se présente sous forme d'aiguilles incolores, soyeuses, fusibles à 145°,5, pouvant distiller sans décomposition.

Il est très peu soluble dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique froid, facilement dans l'alcool bouillant et dans la benzine. Il ne se combine pas à l'acide picrique.

1. *Bulletin de la Société chimique*, t. XXIII, p. 374; 1875.

Oxydé par l'acide chromique, il engendre de l'acide ortho-benzoylbenzoïque, $C^{28}H^{10}O^{6}$; il n'est attaqué ni par l'amalgame de sodium, ni par l'acide iodhydrique et le phosphore, même à la température de 220°.

Lorsqu'on introduit du brome dans une solution acétique chaude, on obtient un dérivé dibromé, $C^{38}H^{12}Br^{2}$, qui cristallise en fines aiguilles, fusibles à 191-182° (Behr).

Par l'action directe du brome, il se forme un dérivé tribromé, $C^{38}H^{11}Br^{3}$, que l'on peut amener à l'état de grains cristallins, brillants, fusibles à 167-171°.

III

CARBURES $C^{40}H^{16}$

DIPHÉNYLÈNE-TOLYLMÉTHANE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{40}H^{16}$
Atom. . . . . $C^{20}H^{16} = \begin{matrix} C^6H^4 \\ | \\ C^6H^4 \end{matrix} > CH . C^6H^4 . CH^3$.

Syn. : *diphénylène-crésylméthane.*

L'action de l'anhydride phosphorique sur un mélange de toluène et d'alcool fluorénique est identique en tout point à celle qui permet de préparer le carbure précédent. La réaction est même plus nette ici, car elle peut être effectuée simplement dans un ballon muni d'un réfrigérant, à la température de 140°.

Ainsi obtenu, l'hydrocarbure jouit de propriétés analogues à celles du diphénylène-phénylméthane : il cristallise en aiguilles soyeuses, fines, fusibles à 128°, et ne se combine pas à l'acide picrique.

Un mélange de bichromate de potassium et d'acide sulfurique l'oxyde aisément, avec formation d'un acide cristallisable dont les sels de baryum et d'argent sont assez solubles dans l'eau.

BENZYLFLUORÈNE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{40}H^{16}$
Atom. . . . . $C^{20}H^{16} = C^6H^5 . CH^2 . C^6H^3 < \begin{matrix} CH^2 \\ | \\ C^6H^4 \end{matrix}$.

Obtenu par Goldschmiedt en chauffant avec la poudre de zinc un mélange de fluorène et de chlorure de benzyle.

Il cristallise dans l'alcool en petites lamelles fusibles à 102°. On peut rapprocher des carbures $C^{40}H^{16}$ l'hydrure de phénanthrène.

CARBURES $C^{2n}H^{2n-26}$

I

CARBURES $C^{40}H^{14}$

PHÉNYLANTHRACÈNE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{40}H^{14} = C^{12}H^{4}(C^{28}H^{10})$
Atom. . . . . $C^{20}H^{14} = C^{6}H^{5}(C^{14}H^{9})$.

Préparé par Baeyer en chauffant avec la poudre de zinc le phénylanthrol, $C^{40}H^{14}O^{2}$.

Il se produit encore, d'après le même auteur, lorsque l'on traite de la même manière le phénylnaphtalide ou l'acide triphénylméthane-carbonique, $C^{40}H^{16}O^{4}$.

Il cristallise dans l'alcool en petites lamelles qui fondent à 152-153°, facilement solubles à chaud dans l'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme, le sulfure de carbone ; ses dissolutions ont une fluorescence bleue.

L'acide chromique, en présence de l'acide acétique, le transforme en phényloxanthranol, $C^{40}H^{14}O^{4}$; en atomes,

$$CO \left\langle \begin{matrix} C^6H^4 \\ C^6H^4 \end{matrix} \right\rangle C(C^6H^5) . OH.$$

Sa combinaison picrique est rouge. Il n'est pas attaqué par l'amalgame de sodium.

Chauffé à 150-170° avec de l'acide iodhydrique bouillant à 127°, en présence du phosphore rouge, il donne un hydrure, $C^{40}H^{16}$, qui est sous forme de cristaux fusibles à 120-120°,5, pouvant être distillés sans décomposition, solubles à chaud dans l'alcool, l'éther, la benzine, l'acide acétique, le chloroforme, avec une fluorescence bleue.

Oxydé par une dissolution acétique d'acide chromique, cet hydrure se change en phényloxanthranol. Sa composition picrique est cristalline, d'un brun rouge.

A chaud, l'acide iodhydrique et le phosphore engendrent un autre carbure plus hydrogéné fondant à 88-89°, probablement $C^{40}H^{18}$ ou peut-être $C^{40}H^{20}$.

DINAPHTYLE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{40}H^{14} = C^{20}H^{6}(C^{20}H^{8})$.
Atom. . . . . $C^{20}H^{14} = C^{10}H^{7} . C^{10}H^{7}$.

Existe sous trois formes isomériques :

1° αα-*dinaphtyle.*

Il se forme en petite quantité : 1° Lorsqu'on attaque par le sodium une solution benzinique de naphtaline bromée ;

2° Lorsqu'on oxyde la naphtaline avec un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse ou de peroxyde de plomb; il se produit en outre, dans cette réaction de l'acide phtalique, un acide particulier, $C^{40}H^{14}O^{8}$, etc. (Lossen);

3° En dirigeant dans un tube chauffé au rouge des vapeurs de naphtaline avec du chlorure d'antimoine et du perchlorure d'étain ; mais il se forme simultanément deux dinaphtylènes isomériques (Smith).

Pour le préparer, on chauffe la naphtaline avec du peroxyde de manganèse et de l'acide sulfurique, étendu de son volume d'eau ; on ajoute de l'eau, puis de l'alcool, à plusieurs reprises. Les liqueurs alcooliques sont évaporées, on distille ensuite, de manière à recueillir ce qui passe au-dessus de 300° : on fait cristalliser le produit obtenu dans un mélange d'alcool et de ligroïne, en décolorant au besoin par le noir animal.

Il cristallise en lamelles nacrées, qui sont incolores lorsqu'elles ont été sublimées. Il fond à 154° (Lossen), et bout sans décomposition au-dessus de 360° ; il est assez soluble dans l'alcool et dans l'éther, mais il se dissout mieux dans la benzine et le sulfure de carbone.

Lossen a préparé avec ce corps les dérivés suivants :

L'*hexachloro-dinaphtyle*, $C^{40}H^{8}Cl^{6}$.

Se prépare en faisant passer un courant de chlore dans une dissolution sulfocarbonique.

Poudre résineuse, jaune, que l'amalgame de sodium ramène à l'état de dinaphtyle.

Le *dibromo-dinaphtyle*, $C^{40}H^{12}Br^{2}$.

Se prépare directement au moyen du brome.

Il cristallise dans la benzine en prismes monocliniques, fondant à 215° et se volatilisant sans décomposition.

Il est très peu soluble dans l'éther et l'alcool, un peu mieux dans la benzine, surtout à chaud, très facilement dans le sulfure de carbone.

Il est remarquable par l'énergie avec laquelle il résiste aux réactifs ; sous ce rapport, il se rapproche du chlorure de phényle, par exemple.

L'*hexabromodinaphtyle*, $C^{40}H^{8}Br^{6}$.

Prend naissance lorsqu'on attaque le carbure par le brome en excès. Masses résineuses dont les solutions éthérées sont précipitables par l'alcool.

Le *dinaphtyle tétranitré*, $C^{40}H^{10}(AzO^{4})^{4}$.

Obtenu au moyen de l'acide nitrique fumant.

Poudre orangée, amorphe, soluble dans l'alcool, qui est accompagnée d'un acide $C^{40}H^{14}O^{10}$ que les agents convertissent en acide phtalique, et d'un autre produit d'oxydation, ayant une couleur verte.

2° α β-*dinaphtyle*.

Il se forme, en même temps que l'isomère suivant, lorsque l'on dirige des vapeurs de naphtaline et de perchlorure d'étain à travers un tube incandescent[1]. On traite le produit de la réaction par la ligroïne froide, qui s'empare de préférence

1. Smith, *Jahresbericht der Chemie*, 392 ; 1877.

des deux isomères ; on sépare ceux-ci par cristallisations fractionnées dans le même dissolvant.

Il cristallise en petites tables hexagonales, fusibles à 76°, solubles dans la ligroïne ; il est plus soluble que le précédent dans l'éther, l'alcool et la benzine.

3° β β-*dinaphtyle* (*Isodinaphtyle*).

Obtenu par Smith en dirigeant des vapeurs de naphtaline à travers un tube incandescent [1]. Il se produit encore, mais en même temps que ses isomères, lorsque les vapeurs sont accompagnées de perchlorure d'antimoine ou d'étain; enfin, lorsqu'on dirige des vapeurs de bromobenzine et de benzine sur de la chaux sodée chauffée au rouge.

Il cristallise dans la benzine en lamelles douées d'une faible fluorescence bleue, fusibles à 187°, très peu solubles dans l'alcool et dans l'éther, plus facilement dans la benzine bouillante, et surtout dans le sulfure de carbone.

On connaît quelques-uns de ses dérivés, notamment : le *dinaphtyle-tétrachloré*, $C^{40}H^{10}Cl^{4}$, corps amorphe, peu soluble dans l'alcool, assez soluble dans l'éther.

Le *dinaphtyle heptabromé*, $C^{40}H^{7}Br^{9}$, qui n'a pu être obtenu à l'état cristallisé (Smith, Poynting) [2].

Lorsqu'on chauffe graduellement en vase clos l'isodinaphtyle avec du perchlorure d'antimoine, et que l'on élève la température vers 350°, on obtient finalement du chlorure de Julin, $C^{12}Cl^{6}$, et de l'éthane perchloré, $C^{4}Cl^{6}$. Il ne se forme pas de phényle perchloré dans cette réaction.

Avec l'acide sulfurique en excès, vers 140-150°, il engendre deux acides sulfoconjugués isomériques, α et β, que l'on peut séparer par l'intermédiaire des sels barytiques, le sel β se déposant en premier lieu.

L'acide α cristallise en petites lames jaunâtres, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther.

L'acide β se forme de préférence lorsqu'on chauffe, à 180-190°, 4 parties d'isonaphtyle avec 2 parties d'acide sulfurique. Il est très voisin de son isomère : toutefois, il est moins soluble, ainsi que ses sels, dans la plupart des dissolvants (Smith).

II

CARBURES $C^{42}H^{16}$

DINAPHTYLMÉTHANE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{42}H^{16} = C^{20}H^{6}[C^{20}H^{6}(C^{2}H^{4})]$
Atom. . . . . $C^{21}H^{16} = CH^{2}(C^{10}H^{7})^{2}$.

Il a été découvert par Grabowski en 1874. Depuis cette époque, Richter a signalé une modification isomérique β.

1. Loc. cit., p. 568; 1870.
2. Même recueil, p. 446; 1874.

α-Dinaphtylméthane.

Le méthylal réagit avec énergie sur la naphtaline en présence de l'acide sulfurique; une addition préalable d'acide acétique ne suffit pas pour modérer la réaction. Voici, d'après Grabowski, la meilleure marche à suivre :

On ajoute 1 partie de méthylal dans 20 parties de chloroforme, contenant en dissolution 5 parties de naphtaline; on verse peu à peu, dans le mélange refroidi, 10 parties d'acide sulfurique concentré. On abandonne le tout à lui-même pendant un jour, avec la précaution d'agiter vivement de temps à autre; on ajoute alors 30 parties d'eau, puis on distille le chloroforme. Le résidu, séparé de la portion aqueuse, est lavé à l'eau, dissous dans l'éther, que l'on distille au bain-marie; on chauffe ensuite à feu nu jusqu'à 300°. Il reste une masse poisseuse que l'on distille à son tour dans une petite cornue; il passe finalement un liquide jaune, qui se concrète en une masse cristalline lorsqu'on la triture avec un peu d'alcool, et dont on opère la purification au moyen de l'alcool bouillant. Le rendement est toujours peu considérable.

Le dinaphtylméthane cristallise en prismes courts, fusibles à 109° et distillables sans décomposition au-dessus de 360°. Il est très peu soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine; il se dissout dans 120 parties d'alcool froid et dans 15 parties d'alcool bouillant.

Il n'est pas modifié, même à l'ébullition, par un mélange de bichromate de potassium et d'acide sulfurique; avec ce dernier seulement, il donne un dérivé sulfoconjugué, mais seulement vers 140°.

Il se combine avec deux molécules d'acide picrique pour former un produit d'addition,

$$C^{42}H^{16},2C^{12}H^{3}(AzO^{4})^{3}O^{2},$$

que l'on obtient en mélangeant deux dissolutions chloroformiques bouillantes; par le refroidissement, il se dépose des cristaux qui fondent à 142-143° et qui sont aisément décomposés par les alcalis.

On a décrit, en outre, les composés suivants :

Un *dibromo-dinaphtylméthane*, $C^{42}H^{14}Br^{2}$.

Il s'obtient en introduisant 4 équivalents de brome dans une dissolution éthérée contenant une molécule d'hydrocarbure. On évapore l'éther, on lave la masse solide à l'alcool bouillant, et on la fait cristalliser dans un mélange de benzine et d'alcool.

Aiguilles courtes, incolores, fusibles à 193°, très peu solubles dans l'alcool, mais facilement dans la benzine, l'éther, le chloroforme.

Il n'est pas attaqué par une dissolution alcoolique de potasse.

Un *tétranitro-dinaphtylméthane*, $C^{42}H^{12}(AzO^{4})^{4}$.

Il se prépare au moyen de l'acide nitrique fumant; la dissolution est rapide, même à la température ordinaire.

Petits cristaux rhombiques, incolores, qui doivent être lavés à l'acide acétique et à l'alcool bouillants.

Ces cristaux, qui se colorent peu à peu en jaune à la lumière, se décomposent, sans entrer en fusion, vers 260-270°; ils déflagrent à une température plus élevée.

Ils sont à peine solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, la benzine, l'acide acétique glacial ; leur meilleur dissolvant est l'aniline.

β-*dinaphtylméthane.*

Obtenu par Richter en chauffant à 180° l'acétone $C^{42}H^{16}O^2$ de l'acide β-naphtoïque avec de l'acide iodhydrique et du phosphore.

Aiguilles fines, fusibles à 92°, facilement solubles dans l'alcool et dans la benzine.

Il forme avec le brome un *dérivé dibromé*, $C^{42}H^{14}Br^2$, fusible à 164° ; avec l'acide nitrique, un *dérivé tétranitré*, $C^{42}H^{12}(AzO^4)^4$, qui fond entre 150° et 160°.

BENZYLPHÉNANTHRÈNE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{42}H^{16}$
Atom. . . . . $C^{21}H^{16} = C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}C^6H^3\text{-}CH$ ‖ $C^6H^4\text{-}CH$

Préparé par Goldschmidt en chauffant avec la poudre de zinc un mélange de phénanthrène et de chlorure de benzyle. On distille le produit de la réaction, on exprime le produit distillé, on l'épuise par l'alcool et on le fait cristalliser dans la benzine.

Il se dépose dans ce dissolvant en aiguilles brillantes, fondant à 155°-156° ; il est très peu soluble dans l'alcool.

Oxydé par l'acide chromique, il se change en phénanthrénoquinon et en acide benzoïque :

$$C^{42}H^{16} + 5\,O^2 = H^2O^2 + C^{28}H^8O^4 + C^{14}H^6O^4.$$

DINAPHTYLÉTHANE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{44}H^{18} = C^{20}H^6[C^{20}H^6(C^4H^6)]$
Atom. . . . . $C^{22}H^{18} = (C^{10}H^7)^2\text{-}CH\text{-}CH^3$.

Grabowski a décrit un dérivé qui répond à un carbure de la formule $C^{44}H^{18}$: c'est le *dinaphtyltrichloréthane*, $C^{44}H^{15}Cl^3$, en atomes,

$$C^{22}H^{15}Cl^3 = (C^{10}H^7)^2\text{-}CH\text{-}CCl^3,$$

qui paraît exister sous deux formes isomériques, α et β.

On mêle ensemble 3 parties de chloral, 6 parties de chloroforme, 8 parties de naphtaline et 6 parties d'acide sulfurique ; on ajoute ensuite, au bout de quelque temps, 6 parties d'acide sulfurique fumant et on verse le tout dans 15 à 20 parties d'eau. On distille le chloroforme, on lave à chaud le résidu avec 12 à 15 parties d'alcool, et on reprend le produit indissous avec de la benzine bouillante : par le refroidissement, il se dépose des cristaux du dérivé β.

Le *dérivé* α, qui est difficilement cristallisable et plus soluble que son isomère,

n'a pas été obtenu à l'état de pureté parfaite ; à la distillation, il se dédouble en acide chlorhydrique et en dinaphtyldichloréthylène, $C^{44}H^{14}Cl^2$.

L'isomère β se présente sous la forme de cristaux clinorhombiques, qui fondent à 150°. Il est à peine soluble dans l'alcool froid, facilement dans la benzine, l'aniline et le chloroforme.

A chaud, la potasse alcoolique le dédouble en acide chlorhydrique et en dinaphtyldichloréthylène.

L'acide chromique est sans action ; le brome et l'acide nitrique fumant fournissent des produits de substitution. Avec la poudre de zinc, il donne de la naphtaline, du dinaphtylacétylène, $C^{44}H^{14}$, et du dinaphtylanthrylène, $C^{44}H^{12}$.

Additionné de 10 parties d'acide azotique fumant, il engendre un *dérivé tétranitré*, $C^{44}H^{11}(AzO^4)^4Cl^3$, poudre cristalline fondant à 258°, insoluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, l'acide acétique.

CARBURES $C^{2n}H^{2n-28}$

DINAPHTYLÉTHYLÈNE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{44}H^{16} = C^{20}H^6[C^{20}H^6(C^4H^4)]$
{ Atom. . . . . $C^{22}H^{16} = (C^{10}H^7)^2\text{-}C = CH^2$.

On connaît un dérivé dichloré, qui a été obtenu sous deux formes isomériques, α et β.

α-dinaphtyl-dichloréthylène, $C^{44}H^{14}Cl^2$; en atomes,

$$(C^{10}H^7)^2\text{-}C = CCl^2.$$

Obtenu par Grabowski en distillant le dinaphtyl-trichloréthane-α avec une petite quantité de chaux vive. On dissout le produit brut de la distillation dans le moins possible de benzine chaude et on filtre : par le refroidissement, le dérivé β cristallise en premier lieu, tandis que l'isomère α reste dans les eaux mères ; on purifie ce dernier par cristallisation dans l'alcool.

Il cristallise en longues aiguilles soyeuses, fusibles à 149-150° ; il est très peu soluble dans l'alcool froid, un peu mieux à chaud ; par contre, il est très soluble dans l'éther, la benzine, le chloroforme.

Avec l'acide nitrique fumant, il donne un *dérivé tétranitré*, $C^{44}H^{10}Cl^2(AzO^4)^4$, qui fond à 213-214°.

β-dinaphtyl-dichloréthylène.

Il cristallise dans la benzine en prismes courts, fondant à 219° et bouillant au-dessus de 360°. Il est peu soluble dans l'alcool, plus facilement dans l'éther et le chloroforme, et surtout dans la benzine.

Sa dissolution chloroformique fournit avec le brome un produit de substitution. Avec l'acide nitrique, il engendre un *dérivé tétranitré*,

$$C^{44}H^{10}Cl^2(AzO^4)^4$$

qui fond à 292-293°.

DIPHÉNYLNAPHTYLMÉTHANE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{46}H^{18}$
Atom. . . . . $C^{23}H^{18} = (C^6H^5)^2\text{-}CH(C^{10}H^7)$.

Préparé par Lehne en chauffant au bain d'huile, à 140-145°, pendant 4 ou 5 heures, avec le mélange suivant :

Benzhydrol.	10	parties
Naphtaline.	15	—
Anhydride phosphorique. .	15	—

On fait bouillir avec de l'eau le produit de la réaction et on l'épuise ensuite avec de l'éther ; à l'évaporation, ce dernier abandonne un liquide jaune paille que l'on distille au-dessus de 360° et qui se prend en masse par le refroidissement ; on le purifie par cristallisation dans la ligroïne ou dans l'acide acétique.

Il fond à 149° et peut être sublimé sans altération. Il est extrêmement peu soluble à froid dans l'alcool absolu et dans la ligroïne, un peu mieux dans l'éther et dans l'acide acétique, très aisément dans la benzine.

Oxydé par l'acide sulfurique et le dichromate de potassium, il donne lieu à un dégagement d'acide carbonique, avec production d'un acide organique qui fond à 205°.

Sa transformation en carbinol correspondant n'a pu être réalisée.

Il paraît posséder un isomère plus facilement fusible ; ces deux corps isomériques peuvent d'ailleurs se transformer l'un dans l'autre.

CARBURES $C^{2n}H^{2n-30}$.

I

CARBURES $C^{44}H^{14}$

DINAPHTYLACÉTYLÈNE.

Formules { Équiv . . . . $C^{44}H^{14} = C^{20}H^6[C^{20}H^6(C^4H^2)]$
Atom. . . . . $C^{22}H^{14} = C^{10}H^7\text{-}C{\equiv}C\text{-}C^{10}H^7$.

Préparé par Grabowski en réduisant par la poudre de zinc le dinaphtyl-trichloréthane, ou mieux en chauffant ce corps avec 10 fois son poids de chaux iodée.

Il cristallise dans l'alcool en aiguilles soyeuses qui fondent à 225° et qui paraissent susceptibles de se volatiliser au delà de 360° sans décomposition ; il est soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Traité par l'acide nitrique fumant, à froid, il donne un *dérivé nitré* qui ne fond pas encore au point d'ébullition du mercure.

PICÈNE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{44}H^{14}$
Atom. . . . . $C^{22}H^{14}$.

Se rencontre dans les produits ultimes de la distillation des pétroles et du goudron de lignite. Le goudron qui reste après la séparation des huiles d'éclairage et des huiles à graisser, soumis à une haute température, donne des huiles qui se concrètent en une masse jaune, rappelant la couleur de la gomme gutte, et se déposant en lamelles cristallines, après une seconde cristallisation dans les huiles lourdes de pétrole, notamment dans le cumène (Burg).

A l'état de pureté, le picène se présente sous la forme de lames incolores, à fluorescence bleue.

De tous les hydrocarbures, c'est celui qui possède le point de fusion le plus élevé : il fond à 337-339° (non corrigé), à 345° (corr.) ; il bout à 518-520° (Graebe et Welter).

Il est insoluble à froid dans la plupart des dissolvants ; la benzine, le chloroforme, l'acide acétique en prennent à chaud de petites quantités ; il ne se dissout guère en quantité notable que dans les huiles lourdes de houille.

Traité par l'acide sulfurique, il se dissout avec une coloration verte ; il y a formation d'un acide sulfoconjugué, lorsque l'on élève la température.

Maintenu en suspension au sein d'une solution bouillante d'acide chromique dans l'acide acétique, il finit par disparaître ; la liqueur brune étant alors précipitée par l'eau, le produit obtenu, cristallisé dans l'acide acétique bouillant, se présente sous la forme de cristaux d'un rouge orange, répondant à la formule $C^{44}H^{12}O^{4}$. Ce quinon est insoluble dans l'eau, très peu soluble dans l'alcool, la benzine, l'acide acétique froid, davantage à chaud. Il se sublime en aiguilles rouges.

Le *dibromopicène*, $C^{44}H^{12}Br^{2}$, s'obtient en ajoutant du brome, tant qu'il y a dissolution, à du picène tenu en suspension dans du chloroforme ; on filtre rapidement au moment où la liqueur s'éclaircit. Le liquide filtré ne tarde pas à laisser dégager de l'acide bromhydrique et le dérivé dibromé se dépose ; on le lave avec du chloroforme et on le fait cristalliser dans le xylène bouillant.

Aiguilles incolores, fusibles à 294-296°, difficilement oxydables ; cristallisables dans l'eau, l'alcool, l'acide acétique, le chloroforme et la benzine, assez facilement solubles à chaud dans les huiles de pétrole ; chauffées avec de la chaux, elles reproduisent leur générateur.

II

CARBURES $C^{48}H^{18}$ et $C^{50}H^{20}$

TRIPHÉNYLBENZINE.

Formules { Équiv. . . . . . . $C^{48}H^{18} = C^{12}H^{3}[C^{12}H^{4}[C^{12}H^{4}(C^{12}H^{6})]$
{ Atom. . . . . . . $C^{24}H^{18} = C^{6}H^{3}(C^{6}H^{5})^{3}$.

Cet hydrocarbure dérive par déshydration de l'acétophénone (phénylméthylacétone), de la même manière que le mésitylène dérive de l'acétone :

$$3C^{16}H^{8}O^{2} - 3H^{2}O^{2} = C^{48}H^{18}.$$

Lorsque l'on abandonne pendant plusieurs jours, dans un endroit chaud, une solution d'acétophénone saturée d'acide chlorhydrique, il se dépose peu à peu des cristaux, ordinairement jaunâtres; les eaux mères, saturées de nouveau par l'hydracide, en fournissent encore une certaine quantité, dont on augmente la proportion par l'addition d'alcool faible. Par ce moyen, on peut obtenir jusqu'à 60 pour 100 du rendement théorique.

Après 2 ou 3 cristallisations dans l'éther, on isole un hydrocarbure qui répond à la formule $C^{16}H^{6}$, mais l'examen du dérivé bromé montre que cette formule doit être triplée. Toutefois, la densité de vapeur n'a pas été prise, en raison de la haute température du point d'ébullition.

La triphénylbenzine cristallise en tables orthorhombiques, incolores, fondant à 169-170°, distillant sans décomposition au-dessus du point d'ébullition du soufre (Engler, Berthold).

Elle est peu soluble dans l'alcool ordinaire, plus soluble dans l'alcool absolu, l'éther, le sulfure de carbone, et surtout la benzine.

Les oxydants ne l'attaquent que très difficilement. Le brome, en solution sulfocarbonique, la transforme en *triphénylbenzine monobromée*,

$$C^{48}H^{17}Br,$$

corps qui cristallise dans l'alcool en petites aiguilles incolores, fusibles à 104°.

Les *dérivés nitrés* se préparent avec l'acide nitrique fumant, cristallisation dans l'aniline et sublimation ; ils ne paraissent pas avoir été obtenus jusqu'ici à l'état de pureté parfaite. On connaît surtout un *dérivé trinitré*, $C^{48}H^{15}(AzO^{4})^{3}$, qui se sublime en petites paillettes jaunes.

BENZÉRYTHRÈNE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{48}H^{18}$
{ Atom.. . . . . $C^{24}H^{18}$.

Cet hydrocarbure, auquel on assigne la formule $C^{48}H^{18}$, mais qui pourrait bien être identique avec le picène, est un corps pyrogéné qui se forme aux dépens de la

benzine, par condensation et déshydrogénation. Il se rencontre dans les parties les moins volatiles de l'anthracène brut.

Lorsque l'on dirige des vapeurs de benzine à travers un tube de porcelaine, long de 35 à 40 centimètres et chauffé au rouge vif, avec un écoulement correspondant à la vaporisation d'un gramme de matière environ par minute, le carbure résiste en partie, mais une autre portion se détruit avec dégagement d'hydrogène et formation de divers produits condensés, notamment de diphényle, de chrysène, de benzérythrène et de bitumène (Berthelot).

Le benzérythrène passe à la distillation avant le chrysène, vers le rouge sombre, sous forme de vapeurs jaunes, lesquelles se condensent en un carbure orangé, solide, d'un aspect résineux qui rappelle la colophane.

Il est presque insoluble dans l'alcool, même bouillant, les traces qui se dissolvent rendant le liquide fluorescent et n'étant pas précipitées par l'acide picrique en solution alcoolique saturée à froid; mais si l'on fait bouillir le mélange, il se dépose par le refroidissement des flocons d'un jaune brun, d'une grande ténuité (Berthelot).

D'après Schultz, le carbure qui vient d'être décrit est un mélange de deux corps distincts : l'un, qui n'est autre chose que la diphénylbenzine, $C^{36}H^{14}$, et l'autre, auquel on peut conserver le nom de benzérythrène, est une *triphénylbenzine*,

$$4C^{12}H^{6} - 3H^{2} = C^{48}H^{18},$$

en atomes,

$$C^{24}H^{18} = C^{6}H^{3}(C^{6}H^{5})^{3}.$$

Le benzérythrène de Schultz est à peu près insoluble dans l'alcool, la benzine froide, l'acide acétique cristallisable; la benzine bouillante le dissout sensiblement et l'abandonne par le refroidissement en lamelles brillantes qui fondent à 307-308°.

L'acide sulfurique le dissout avec une couleur verte; il se forme sans doute ici un dérivé sulfoconjugué, car le soluté ne précipite pas par l'eau.

Avec l'acide nitrique, on obtient des dérivés nitrés d'un aspect résineux.

DIPHÉNYLPHÉNYLÈNE-MÉTHANE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{50}H^{20}$
Atom. . . . . $C^{25}H^{20} = (C^{6}H^{5}\text{-}C^{6}H^{4})^{2}CH^{2}$.

Il a été préparé par Weiler de la manière suivante : à 15 parties de diphényle dissous dans 250 parties d'acide acétique, on ajoute 5 parties de méthylal, puis un mélange à parties égales d'acide acétique et d'acide sulfurique ; après 24 heures de contact, on additionne le liquide de 100 parties du même mélange, et, après 12 heures, de 100 parties d'acide sulfurique.

La réaction a lieu d'après l'équation suivante :

$$2C^{24}H^{10} + C^{2}H^{2}O^{2} = H^{2}O^{2} + C^{50}H^{20}.$$

Ce carbure cristallise dans la benzine en petits cristaux monocliniques, fusibles

à 162°, peu solubles dans l'alcool absolu, facilement dans la benzine. L'acide sulfurique le dissout avec une coloration bleue.

Il ne se combine pas à l'acide picrique. Oxydé par l'acide chromique, il donne une diphényl-phénylacétone.

III

CARBURES $C^{52}H^{12}$ et $C^{56}H^{26}$.

TÉTRAPHÉNYLÉTHANE

Formules { Équiv. . . . . . $C^{52}H^{22}$
{ Atom. . . . . . . $C^{26}H^{22} = (C^6H^5)^2\text{-CH-CH-}(C^6H^5)^2$.

Cet hydrocarbure prend naissance dans un grand nombre de réactions :

1° Lorsque l'on réduit la benzophénone par la poudre de zinc (Staedel) ;

2° En chauffant pendant 7 à 8 heures, à la température de 170°, la benzopinacone avec de l'acide iodhydrique et du phosphore (Graebe) ;

3° En faisant bouillir une solution acétique de diphénylcarbinol, ou son éther $C^{52}H^{22}O^2$, avec de la poudre de zinc et de l'acide chlorhydrique (Zagumenny);

4° Dans l'attaque de la benzopinacoline-β avec de l'alcool et du cuivre réduit (Zincke, Thörner) ;

5° En distillant plusieurs fois du diphénylcarbinol avec de l'acide ambréique (Linnemann, Zagumenny).

Pour le préparer, on dissout dans l'alcool, jusqu'à saturation, le corps obtenu par l'action du sulfhydrate d'ammoniaque sur la benzophénone (thiobenzopinacoline, $C^{26}H^{10}S^2$) ; on ajoute du cuivre pur à la dissolution bouillante et on chauffe le mélange pendant plusieurs heures dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant. On filtre à chaud pour séparer le sulfure de cuivre; le carbure cristallise par le refroidissement sous forme d'aiguilles allongées.

Le rendement est très satisfaisant, car il est presque théorique.

On obtient également un bon résultat lorsque l'on attaque par le sodium le diphénylméthane chloré, dissous dans une petite quantité de benzine. On chauffe le tout dans un récipient à réfrigérant ascendant et on filtre à chaud. Par le refroidissement, le carbure se dépose sous forme de cristaux très nets.

Le tétraphénylméthane cristallise dans le chloroforme en grosses aiguilles qui fondent à 206-207° (Engler), à 209° (Zagumenny). A l'ébullition, il se dissout dans 7 parties de benzine, 21 parties d'acide acétique, 128 parties d'alcool à 95° ; il est très soluble dans le sulfure de carbone et dans le chloroforme.

Il ne se combine pas à l'acide picrique. Il se combine à la benzine pour former un produit d'addition qui répond à la formule

$$C^{52}H^{12} + C^{12}H^6,$$

et que l'on prépare en évaporant doucement une dissolution du carbure dans la benzine. Cette combinaison se sépare en belles tables cristallines transparentes, efflorescentes à l'air.

Le *tétraphényléthane tétranitré*, $C^{52}H^{18}(AzO^4)^4$, a été obtenu par Engler en attaquant à froid le carbure par l'acide nitrique fumant.

Il cristallise dans l'alcool en petites aiguilles que l'hydrogène naissant transforme en un dérivé amidé, dont le chlorhydrate forme avec le chlorure d'étain une combinaison bien définie.

L'*acide tétrasulfurique*, $C^{52}H^{22}(S^2O^6)^4$, se prépare en chauffant 1 p. de carbure avec 8 p. d'acide sulfurique concentré. Il se dépose dans l'alcool en cristaux qui sont déliquescents à l'air et qui donnent avec la potasse en fusion un phénol cristallin, fusible à 248°, soluble dans l'eau, ayant pour formule

$$C^{52}H^{22}O^8.$$

On a encore signalé un autre corps répondant à la formule $C^{52}H^{22}$. Il a été obtenu par Wolf en chauffant à 160-180° la diacétone, $C^{52}H^{18}O^2$, avec de l'acide iodhydrique et du phosphore rouge :

$$C^{52}H^{18}O^2 + 3H^2 = H^2O^2 + C^{52}H^{22}.$$

Il cristallise dans l'alcool en aiguilles brillantes qui fondent à 113°.

Le *carbure* $C^{56}H^{26}$ a été obtenu par Thörner en réduisant la β-pinacoline, $C^{56}H^{24}O^2$, par l'acide iodhydrique et le phosphore, avec une température de 210-220°.

Il se dépose dans l'alcool en cristaux microscopiques, fusibles à 213-215°,5, très peu solubles dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique, facilement solubles dans le toluène, le chloroforme, le sulfure de carbone.

CARBURES $C^{2n}H^{2n-32}$

DINAPHTYLANTHRYLÈNE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{44}H^{12}$
Atom. . . . . $C^{22}H^{12}$.

Obtenu par Grabowski en chauffant, jusqu'au rouge sombre, 1 p. de β-dinaphtyltrichloréthane, $C^{44}H^{15}Cl^3$, avec 15 p. d'oxyde de zinc; on le purifie dans la benzine, puis par sublimation.

Cristaux fusibles à 270°, qui donnent avec l'acide nitrique fumant un dérivé trinitré ne fondant pas encore à 360°. Les dissolutions chloroformiques fournissent un picrate ayant pour formule

$$C^{44}H^{12}, C^{12}H^3(AzO^4)O^2.$$

TÉTRAPHÉNYLÉTHYLÈNE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{52}H^{20}$
Atom. . . . . $C^{26}H^{20} = (C^6H^5)^2 - C = C - (C^6H^5)^2$.

Se forme lorsqu'on chauffe avec de la poudre d'argent le chlorure de benzophénone $C^{26}H^{10}Cl^2$:

$$2C^{26}H^{10}Cl^2 + 2Ag^2 = 4AgCl + C^{52}H^{20}.$$

Il prend encore naissance, en même temps que le triphénylméthane, lorsqu'on traite un mélange de chloroforme et de benzine par le chlorure d'aluminium (Schwarz) :

$$2C^2HCl^3 + 4C^{12}H^6 = 6HCl + C^{52}H^{20};$$

ou encore, accompagné de tétraphényléthane, lorsqu'on chauffe la benzophénone avec la poudre de zinc (Staedel).

Il cristallise dans la benzine en lamelles qui fondent à 221° (Behr), à 204 (Schwarz).

Il est peu soluble dans l'alcool et dans l'éther, facilement dans la benzine bouillante, qui l'abandonne par le refroidissement en cristaux aciculaires.

Précipité de sa dissolution benzinique par l'alcool, il constitue une poudre blanche, cristalline.

La benzopinacone de Linnemann peut être envisagée comme le glycol de cet hydrocarbure.

Avec le brome, l'éthylène tétraphénylé paraît former un *dérivé pentabromé* $C^{52}H^{17}Br^5$(Behr).

Sa solution acétique, bouillie avec la moitié de son poids d'acide chromique, forme de fines aiguilles blanches d'oxyde de tétraphényléthylène (α-benzopinacoline), $C^{52}H^{20}O^2$, qui entrent en fusion à 193-194°. Ce corps, qui est sublimable, est soluble dans l'acide acétique, l'éther et la benzine; il donne avec l'acide sulfurique un dérivé sulfoconjugué. Un excès d'acide chromique régénère la benzophénone :

$$C^{52}H^{20}O^2 + O^2 = 2C^{26}H^{10}O^2.$$

L'*acide tétraphényléthylène-tétrasulfurique*, $C^{52}H^{20}(S^2O^6)^4$, se forme lorsqu'on attaque l'hydrocarbure par l'acide sulfurique concentré. Il est très soluble dans l'eau, ainsi que ses sels, mais sa purification est difficile.

Traité par la potasse en fusion, son sel barytique donne le phénol correspondant, $C^{52}H^{20}O^8$. Lorsque le mélange jaunit, on le dissout dans l'eau : le soluté jaune, qui verdit à l'air, est-il additionné d'acide chlorhydrique, il se forme un précipité, tandis qu'il se dégage de l'acide sulfureux.

Ce corps cristallise dans l'acide acétique chaud en lamelles minces, qui se colorent peu à peu en violet, mais qui sont inaltérables dès que la dessiccation est parfaite. Il fond au delà de 300° et se sublime assez facilement. Ses dissolutions dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique s'oxydent aisément; le chlorure ferrique les colore en rouge sang et en sépare une poudre cristalline verte, à reflets métalliques, qui retient énergiquement de l'eau jusqu'à la température de 180°.

Pulvérisés, ces cristaux verts fournissent une poudre rouge qui est insoluble dans l'eau, l'alcool, la benzine, le chloroforme; ils se dissolvent dans les alcalis avec une coloration d'un bleu verdâtre intense, d'où les acides précipitent une poudre verte (Behr).

TÉTRATOLYLÉTHYLÈNE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{60}H^{28}$
Atom. . . . . $C^{30}H^{28} = (CH^3\text{-}C^6H^4)^2\text{-}C = C\text{-}(C^6H^4\text{-}CH^3)^2$.

Signalé par Schwarz dans les produits de la réaction du chlorure d'aluminium sur un mélange de toluène et de chloroforme.

Cristaux lamelleux, jaunes, fusibles à 215°.

TÉTRAXYLYLÉTHYLÈNE.

Formules { Équiv. . . $C^{68}H^{36}$
Atom. . . $C^{34}H^{36} = [(CH^3)^2\text{-}C^6H^3]^2\text{-}C = C\text{-}[C^6H^3(CH^3)^2]^2$.

Se prépare comme le précédent, c'est-à-dire en attaquant un mélange de chloroforme et de xylol par le chlorure d'aluminium (Schwarz).

Petites lamelles jaunes, fusibles à 244-245°.

CARBURES $C^{2n}H^{2n-34}$ et $C^{2n}H^{2n-36}$.

CARBURES $C^{52}H^{18}$ et $C^{52}H^{16}$.

Harpe et van Dorp ont obtenu un carbure répondant à la formule $C^{52}H^{16}$, mélangé avec le carbure $C^{52}H^{14}$, en faisant passer le fluorène sur de l'oxyde de plomb chauffé au rouge sombre. En traitant le produit de la réaction par un mélange de benzine et d'alcool, le carbure le moins hydrogéné cristallise le premier ; l'autre, qui se dépose ensuite, est purifié par cristallisation dans l'acide acétique.

Le *carbure* $C^{52}H^{16}$ est sous forme de cristaux rhombiques, fusibles à 182-183°, bouillant au-dessus du point d'ébullition du mercure (Arzruni).

Avec la poudre de zinc, il régénère le fluorène. Son picrate cristallise dans l'alcool en aiguilles d'un brun rouge, peu stables.

Une dissolution alcoolique bouillante, traitée par le sodium, engendre un *hydrure*, $C^{52}H^{18}$, qui cristallise dans un mélange de benzine et d'alcool en aiguilles incolores, fusibles à 241-242° (Harpe, Dorp).

CARBURES $C^{64}H^{28}$.

Se produit, avec d'autres hydrocarbures, comme la para-diphénylbenzine, lorsque l'on dirige, à travers un tube incandescent, un mélange équimoléculaire de benzine et de toluène (Carnelley).

Il est assez soluble dans l'alcool, bout à 404-427°. Il donne avec l'acide chromique un quinon qui a pour formule $C^{64}H^{26}O^4$. Il ne paraît pas avoir été obtenu à l'état de pureté.

CARBURES $C^{2n}H^{2n-38}$

CARBURES $C^{32}H^{14}$.

Obtenu par Harpe et van Dorp, comme il a été dit plus haut, en dirigeant des vapeurs de fluorène sur de l'oxyde de plomb chauffé.

Il cristallise dans un mélange de benzine et d'alcool en longues aiguilles jaunes qui fondent à 270°.

PENTAPHÉNYLÉTHANE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{64}H^{26}$
Atom. . . . . $C^{32}H^{26} = (C^6H^5)^3 - C - CH(C^6H^5)^2$.

D'après Guareschi, le chlorure de ce carbure prend naissance lorsque l'on traite par le sodium un mélange de benzine et de chlorure de carbone, C^2Cl^4, dissous dans l'éther (*Pentaphénylchloréthane*, $C^{64}H^{25}Cl$).

Il fond à 120-125°, bout au-dessus de 340° et donne un dérivé nitré avec l'acide azotique [1].

O. Fischer a décrit un dérivé amidé (décaméthyl-pentamido-dérivé), $C^{82}H^{51}Az^5 + H^2O^2$, en atomes,

$$C^{42}H^{51}Az^5 + H^2O = [Az(CH^3)^2 - C^6H^4]^5 - C^2H + H^2O$$

qui se forme lorsque l'on ajoute peu à peu, à froid, du chlorure de zinc dans un mélange de chloral et de diméthylaniline.

Ce corps, qui joue le rôle d'une base forte, cristallise dans l'alcool en aiguilles qui sont très solubles dans le chloroforme, peu solubles dans l'alcool et dans l'éther.

CARBURES PAUVRES EN HYDROGÈNE PROVENANT DE LA DISSOCIATION PYROGÉNÉE DES PÉTROLES D'AMÉRIQUE.

Dans le traitement industriel des pétroles de Pensylvanie, alors que l'on a retiré les huiles lampantes d'une densité de 0,800, il reste des produits visqueux que l'on chauffe à feu nu dans de vastes cornues dans lesquelles la distillation est poussée jusqu'à la formation du coke. Il se sépare d'abord des produits gazeux et liquides, puis, vers la fin du traitement, des produits solides que l'on isole par expression et cristallisation de la majeure partie des huiles et de la paraffine qu'ils contiennent.

Cette matière solide, qui est d'ailleurs peu abondante, constitue le *pétrocène brut*.

Par des distillations fractionnées, Tweddle en a séparé divers carbures qu'il distingue par leurs points de fusion : carbozène, thallène, carbopétrocène, etc.

1. *Jahresbericht der Chemie*, 405; 1877.

Le thallène, par exemple, est un produit de sublimation d'un jaune brun, fusible vers 210°.

D'après Prunier et David, tous ces corps sont des mélanges de divers carbures, pauvres en hydrogène, dont le point de fusion ne présente aucune fixité et que les dissolvants séparent en des corps différents les uns des autres. Ils titrent de 88 à 96 pour 100 de carbone, le reste étant de l'hydrogène.

Ils se dissolvent dans l'acide sulfurique en laissant un résidu qui peut s'élever jusqu'à 10 pour 100 et qui est constitué par de la paraffine; ils se combinent énergiquement au brome, avec dégagement d'acide bromhydrique ; enfin, ils engendrent des picrates dont les points de fusion sont variables. Leurs points d'ébullition sont compris entre 350° et 450°, et ils ne peuvent être séparés par distillations fractionnées.

Pour opérer leur séparation, il faut recourir à l'emploi de l'alcool bouillant, véhicule qui permet d'effectuer un premier départ que l'on complète par l'emploi méthodique d'autres dissolvants.

Le pétrocène brut et pulvérisé est d'abord épuisé par de l'alcool à 95° bouillant ; on filtre à chaud : il reste un résidu coloré en vert plus ou moins foncé. Les liqueurs, fortement fluorescentes, laissent déposer par le refroidissement un premier produit qui est mis à part ; les liqueurs alcooliques sont alors additionnées de 10 pour 100 d'eau, ce qui détermine la formation d'un nouveau précipité. Par une nouvelle addition d'eau, le degré alcoolique est ramené au voisinage de 40°, ce qui fournit un troisième précipité.

Quant au résidu insoluble dans l'alcool bouillant, on l'épuise successivement à froid par l'éther, l'essence de pétrole, le sulfure de carbone, le chloroforme, et, en dernier lieu, par la benzine. Chacun de ces dissolvants, convenablement évaporé, laisse déposer des produits cristallins ou amorphes dont la purification peut être alors effectuée.

A cet effet, on fractionne de nouveau chacun de ces précipités, dissous dans le dissolvant primitif, lequel entraîne avec lui la portion du carbure la plus soluble à la fois dans le liquide alcoolique, et, plus tard, dans le dissolvant lui-même ; en évaporant celui-ci, le carbure est obtenu en nature. Autant que possible, pour parvenir à ce résultat, il faut éviter l'emploi de la benzine, du toluène et des huiles de pétrole, se servir de préférence du chloroforme et du sulfure de carbone.

« Appliquée aux produits venus d'Amérique, cette méthode permet de résoudre le pétrocène brut en une série de carbures distincts, les uns connus, les autres nouveaux et très pauvres en hydrogène.

« L'alcool bouillant enlève de l'anthracène peu soluble à froid et qui se retrouve uni au phénanthrène dans le dépôt obtenu par refroidissement. L'alcool froid contient le phénanthrène et les paraffines, ainsi que de petites quantités d'autres carbures, tels que le pyrène et probablement aussi le stilbène, l'acénaphtène, le tolane, etc.

« Le résidu insoluble dans l'alcool bouillant retient encore de l'anthracène et du pyrène, mais on y trouve surtout, sans parler de carbures nouveaux, le chrysène, le chrysogène, ainsi que des carbures à molécules très complexes, comme le benzérythrène, le parachrysène, le paranthracène, etc., difficilement solubles dans la benzine et le toluène à l'ébullition[1]. »

1. Prunier, *Ann. de physique et de chimie*, t. XVII, p. 34; 1879.

1°

PÉTROCÈNE.

Le pétrocène brut est d'un vert éclatant ; il titre 93,5 pour 100 de carbone; sa densité est de 1,206. Il commence à entrer en fusion vers 160°, mais la fusion complète n'a lieu qu'au voisinage de 190°. Son point d'ébullition est variable : il commence vers 200° et s'élève bien au delà du point d'ébullition du mercure.

Attaqué par l'acide sulfurique, à deux reprises différentes, il laisse comme résidu de la paraffine, environ 6 pour 100.

Finement pulvérisé et chauffé à l'ébullition, pendant une heure environ, avec de l'alcool à 95°, il se sépare en deux produits, l'un soluble, l'autre insoluble, celui-ci constituant les 2/3 du produit.

La partie indissoute est traitée d'abord par l'éther froid qui enlève du pyrène, du fluoranthrène et de l'anthracène; puis par du chloroforme à froid, ensuite à chaud, afin de séparer le chrysène et des corps oxygénés. Ce qui reste est repris par la benzine bouillante, laquelle abandonne par le refroidissement et par concentration des carbures jaunes à point de fusion très élevé (carbopétrocène brut).

En évaporant les solutions benziniques, on recueille un liquide épais qui, additionné de 5 à 6 fois son volume d'alcool, laisse une masse que l'on reprend par la benzine bouillante. Par le refroidissement, il se sépare un mélange de pétrocène $(C^{24}H^{8})^{n}$ et d'un autre carbure qui répond à la formule brute $(C^{14}H^{4})^{n}$; l'acide acétique bouillant dissout le premier et laisse le second comme résidu.

Le carbure soluble dans l'acide acétique bouillant, $C^{48}H^{16}$? est blanc, ou à peine jaunâtre, à peine soluble dans l'alcool ou le pétrole froids, fort soluble dans l'éther et dans la benzine; il fond à 101-102°.

Lorsqu'on abandonne sa dissolution éthérée, en présence d'une quantité d'acide picrique insuffisante pour déterminer la saturation, il se dépose par évaporation un corps blanc jaunâtre, fusible à 96-98°, auquel l'analyse assigne pour formule

$$C^{48}H^{16},2C^{12}H^{3}(AzO^{4})^{3}O^{2}.$$

D'après cela, ce carbure serait un polymère de l'acétylène-naphtaline $C^{24}H^{8}$.

Le carbure insoluble dans l'acide acétique bouillant, $C^{60}H^{18}$? est une masse d'un blanc grisâtre, fusible à 119°, ayant pour densité 1,096.

Il est insoluble dans l'alcool, même bouillant, caractère qui le différencie de plusieurs carbures pauvres en hydrogène, comme le pyrène, le chrysène, etc. Par contre, il est soluble dans l'éther et la benzine; il se dissout aussi notablement, surtout à l'ébullition, dans le pétrole léger, véhicule qui le dépose par le refroidissement sous forme de cristaux microscopiques, grenus, terminés par des pyramides surbaissées; enfin, le chloroforme et le sulfure de carbone l'abandonnent aussi à l'état cristallisé, lorsque le dépôt se fait avec lenteur.

Desséché à 100°, et même fondu pour enlever les petites quantités de dissolvant qu'il peut retenir, sa composition centésimale ne varie plus et répond à la formule brute $(C^{7}H^{2})^{n}$. Chauffé au-dessus de 150°, jusqu'au voisinage de 250°, il perd

graduellement une petite quantité d'un carbure qui ne se solidifie pas par le refroidissement ; le résidu titre alors jusqu'à 96 p. 100 de carbone.

Il ne paraît pas susceptible de se combiner au réactif de Fritzsche, ni à l'acide picrique.

L'acide nitrique fumant le dissout aisément, et, par l'addition de l'eau, on précipite un produit blanc, sensiblement inodore.

Il n'est pas attaqué par les agents oxydants.

2°

CARBOPÉTROCÈNE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{48}H^{8}$
Atom . . . . $C^{24}H^{8}$.

Le carbopétrocène brut est constitué par les portions de pétrocène brut les moins solubles dans la benzine, ayant en outre les points de fusion et d'ébullition les plus élevés, et titrant au delà de 95 p. 100 de carbone.

Après avoir été épuisé à plusieurs reprises par l'alcool bouillant, liquide qui n'enlève guère qu'un dixième de matériaux solubles, le carbocène brut se présente sous la forme d'une masse cristalline, d'un vert sombre.

On le lave à froid avec de la ligroïne pour en extraire les traces de paraffine qu'il peut contenir, puis de nouveau avec de l'alcool pour enlever le pétrole, et on le dessèche à 100°.

Il donne alors à l'analyse, en chiffres ronds, 97 p. 100 de carbone, composition qui répond à l'une des formules suivantes,

$$(C^{10}H^{2})^{n}, \quad (C^{12}H^{2})^{n},$$

la première exigeant 96,77 de carbone, la seconde 97,29.

C'est un mélange de carbures très pauvres en hydrogène et dont on ne peut guère opérer la séparation qu'à l'acide des dissolvants.

A cet effet, on commence par traiter la masse, d'abord à froid par l'éther, jusqu'à ce que la solution éthérée, primitivement d'un rouge foncé, ne possède plus qu'une teinte jaune ; on enlève ainsi du pyrène, de l'anthracène, du benzérythrène et des traces de chrysène, corps dont la réunion forme environ le tiers des matériaux sur lesquels on opère.

Ces lavages sont suivis d'un nouveau traitement à l'alcool bouillant : il reste alors un résidu brun foncé dont le poids représente environ la moitié de celui du produit primitivement insoluble dans l'alcool. On le dessèche, on le reprend enfin par le chloroforme bouillant, qui se colore immédiatement en rouge brun, la liqueur étant en outre fortement fluorescente.

La solution chloroformique est filtrée et distillée aux trois quarts ; par le refroidissement, il se précipite un corps brun orangé; il reste en solution un corps plus coloré que l'on peut isoler par concentration, mélange de benzérythrène, de chrysène, de chrysogène, etc.

En réitérant plusieurs fois ce traitement, jusqu'à épuisement, on obtient finale-

ment un corps brun rougeâtre, qui, après plusieurs lavages à l'éther froid, se présente sous la forme d'une poudre d'un brun mêlé de gris et de jaune rougeâtre, fusible vers 305°; le produit fondu est brun foncé par transparence, vert par réflexion.

Lorsque le produit a été ainsi épuisé par l'éther et le chloroforme à chaud, il fournit à l'alcool bouillant une certaine quantité d'un carbure cristallisé qui se précipite par le refroidissement et que l'on peut aussi extraire de la même manière du composé brun fusible à 305°. C'est à ce corps qu'il convient de réserver le nom de *carbopétrocène*, car ce corps, après plusieurs cristallisations, peut être pris comme type des carbures très pauvres en hydrogène.

Il cristallise en lames ou en aiguilles très fines, soyeuses, offrant une apparence nacrée. Il fond entre 270 et 275°, mais après régénération de son picrate, le point de fusion se fixe à 268°.

Il est presque insoluble dans l'alcool et dans l'éther, assez soluble à chaud dans la benzine, le pétrole, le sulfure de carbone, difficilement dans le chloroforme, même à chaud, et un peu mieux dans l'acide acétique cristallisable; ses dissolutions sont fluorescentes, mais elles perdent ce caractère sous l'influence de la lumière. Il est très électrique et possède une belle fluorescence d'un bleu violacé, qui rappelle celle du sulfate de quinine.

L'acide chromique l'oxyde assez facilement, d'où résulte un corps rouge brique, insoluble dans l'eau, soluble dans la benzine et susceptible de se volatiliser.

Il peut former avec l'acide picrique plusieurs combinaisons, notamment :

1° *Un picrate*, $C^{48}H^{8},2C^{12}H^{3}(AzO^{4})^{3}O^{2}$.

Il s'obtient en mélangeant deux dissolutions chloroformiques froides, faites à parties égales de carbure et d'acide picrique ; en faisant tiédir le liquide, la masse jaune passe au rouge brun, et, à l'évaporation spontanée, il se dépose un picrate rouge orangé, en aiguilles groupées qui fondent vers 155°.

Ce composé est d'ailleurs peu stable, car il est détruit non seulement par l'eau ammoniacale, mais aussi par des lavages à l'eau pure et à l'alcool. Il semble toutefois constituer une espèce bien définie, car l'examen microscopique n'y décèle pas la présence de l'acide picrique libre.

2° *Un picrate*, $C^{48}H^{8},C^{12}H^{3}(AzO^{4})^{3}O^{2}$.

On le prépare ainsi qu'il suit : on dissout à chaud l'acide picrique ou le picrate précédent dans le chloroforme, puis on ajoute du carbopétrocène en excès; on filtre après refroidissement, et, à l'évaporation, on obtient un picrate orangé, à nuance claire, formé de très petits cristaux qui fondent à 185°.

Au groupe du pétrocène et du carbopétrocène se rattache un autre carbure qui est encore plus difficilement soluble dans le chloroforme: il reste en dernier lieu, après les lavages à l'éther et à l'alcool, du composé brun fusible vers 305°.

Après des traitements à l'éther et au pétrole, qui enlèvent surtout du benzérythrène, à l'alcool et au chlorofome qui séparent le carbopétrocène, il reste un carbure gris, en lamelles brillantes et cristallines, privées de tout reflet jaune ou rouge.

Ce carbure, qui titre jusqu'à 97,67 pour 100 de carbone, fond au-dessus de 310°; il est très soluble dans l'acide acétique bouillant. Il se combine à l'acide picrique pour former une poudre brun rouge, très soluble dans le chloroforme et qui se présente sous le microscope en fines aiguilles cristallines.

Soumis à l'action graduelle et ménagée de la chaleur, il donne plusieurs produits à la distillation sèche : un carbure jaune orangé, relativement très volatil ; un autre carbure jaune, lamelleux, plus fixe ; enfin, un corps très stable, bien formé, qui résiste à la température du rouge sombre.

« En résumé, dit M. Prunier, dans les produits ultimes de la redistillation industrielle des pétroles d'Amérique, on rencontre des hydrocarbures très riches en carbone, incolores ou plus ou moins colorés, dont les formules brutes correspondent aux expressions suivantes :

$(C^8H^2)^n$	qui exige.	96 %	de carbone
$(C^{10}H^2)^n$	—	96,77	—
$(C^{12}H^2)^n$	—	97,29	—
$(C^{14}H^2)^n$	—	97,67	—

La valeur de n étant variable, et, en général, supérieure à 4[1]. »

CHRYSOGÈNE.

Cet hydrocarbure a été décrit par Fritzsche, en 1862, comme un composé défini. Il a été ainsi nommé parce qu'il communique une couleur jaune à une grande quantité d'hydrocarbure incolore.

Il est contenu dans les parties solides du goudron de houille constituant l'anthracène brut.

On l'isole par des cristallisations répétées dans les huiles légères de goudron, après des lavages répétés à l'alcool et à l'éther, véhicules dans lesquels il est à peine soluble. La benzine elle-même n'en dissout que de très petites quantités, $\frac{1}{500}$ à l'ébullition et $\frac{1}{2500}$ à froid ; l'acide acétique cristallisable n'en prend guère que la millième partie de son poids à l'ébullition et dix fois moins à la température ordinaire.

Lorsqu'il se dépose par le refroidissement d'une dissolution bouillante de benzine, il ne se précipite pas en cristaux réguliers ; mais sa dissolution alcoolique bouillante le fournit en lamelles plus petites, de formes plus nettes, qui sont généralement des tables rhomboïdales réunies entre elles à la manière du sel ammoniac ; les plus minces ont une couleur tirant sur le rose, avec des reflets d'un vert doré.

D'après Morton, le spectre de bandes que donne la lumière de fluorescence de l'anthracène ordinaire, éclairé par les rayons les plus réfrangibles, est dû à la présence du chrysogène, l'anthracène pur donnant un spectre continu. Le chrysogène fournit, d'ailleurs, un spectre d'absorption avec des bandes diffuses, bien visibles dans le bleu et le violet ; la solution benzinique donne des bandes de phosphorescence ou d'absorption semblables aux précédentes, mais comme repoussées vers le violet.

La propriété caractéristique du chrysogène, c'est de communiquer une belle couleur jaune aux carbures incolores avec lesquels on l'associe en très petites pro-

1. *Loc. cit.*, p. 64.

portions : une seule partie ajoutée à 3000 p. de naphtaline suffit pour colorer fortement cette dernière en jaune. La couleur qu'il communique ainsi aux hydrocarbures fait ressembler ceux-ci aux produits jaunes que l'on retire de la houille ; mais il ne faut pas confondre ce mélange avec le *chrysène* de Laurent, ce corps étant d'un jaune pur, sans mélange d'orangé ou de vert.

Les solutions de chrysogène, ou celles des carbures colorés par lui, se décolorent à la lumière : lorsqu'on soumet à la radiation solaire une dissolution benzinique d'hydrocarbure, et que l'on y ajoute du chrysogène à mesure que la décoloration se produit, il se dépose de petites aiguilles incolores qui ont été considérées par Fritzsche comme une modification allotropique de chrysogène ; car, par fusion, elles reproduisent leur générateur.

Tel qu'il a été obtenu par Fritzsche, le chrysogène renferme de 94,3 à 94,97 de carbone, et de 4,7 à 5,7 d'hydrogène.

Il fond à 280-290°, en commençant par noircir ; il se sublime partiellement, mais en se décomposant.

L'acide sulfurique le dissout, sans le modifier notablement ; l'eau précipite de cette solution des flocons rouges qui cristallisent dans la benzine bouillante.

L'acide nitrique concentré l'attaque vivement et donne une masse cristalline, constituée sans doute par un mélange de composés nitrés.

Enfin, avec l'anthraquinon dinitré, le chrysogène engendre une combinaison qui se présente sous la forme de fines aiguilles, d'une couleur olive, à éclat doré.

CHAPITRE XVI

SÉRIE CAMPHÉNIQUE.

Historique.— Classification.

La *série camphénique* ou *térébénique* comprend les nombreux hydrocarbures qui répondent à la formule $C^{20}H^{16}$, leurs polymères et leurs dérivés, notamment les combinaisons qu'ils forment avec l'eau et les hydracides.

Ces carbures, *terpènes* de quelques auteurs, sont remarquables par la multitude de leurs états isomériques. On les retrouve dans la plupart des essences naturelles, associés entre eux ou servant de dissolvant à divers principes oxygénés. Leur étude est maintenant assez avancée, grâce aux nombreuses recherches qui ont été effectuées depuis une trentaine d'années par divers chimistes : Deville, Gladstone, Greville Williams, Berthelot, Oppenheim, Riban, de Montgolfier, etc.

L'essence de térébenthine est l'une des premières substances qui aient été obtenues par les anciens à l'aide d'un mode très imparfait de distillation que Pline décrit de la manière suivante : « On fait du feu sous un vase qui contient la résine du *térébinthe;* la vapeur qui s'élève est condensée dans de la laine que l'on étend sur l'ouverture du vase. L'opération étant terminée, on exprime la laine ainsi imprégnée d'huile : c'est cette huile que l'on nomme *pissileon*[1]. »

Cette singulière préparation s'effectuait surtout dans la ville de *Colophon*, en Grèce, d'où le nom de *colophone* ou *colophane* appliqué au résidu de la distillation de la résine du térébinthe (*Pistacia terebenthus*).

Ce n'est guère qu'au commencement du siècle que l'essence de térébenthine a été l'objet de recherches suivies.

Dès l'année 1804, Kindt effectuait la combinaison de ce liquide avec l'acide chlorhydrique. En 1831, Oppermann, de Strasbourg, démontrait que le *camphre artificiel*, pouvait perdre son acide chlorhydrique sous l'influence de la chaux caustique, avec régénération d'un corps susceptible de se solidifier à la température de 10 à 12° ; mais on ignorait encore la véritable nature de ces composés, malgré les recherches de Houton-Labillardière, de Saussure et d'Hermann ; Oppermann, par exemple, y admettait la présence de 5 à 6 pour 100 d'oxygène.

En 1832, dans un mémoire classique, Dumas établit que l'essence de térébenthine était un carbure d'hydrogène répondant à la formule $C^{20}H^{16}$ et que son chlorhydrate (*camphre artificiel*) avait pour composition $C^{20}H^{16}HCl$.

En 1840, M. Deville a étudié avec soin l'action de divers réactifs, notamment de

1. Pline, XV, 7.

l'acide chlorhydrique, du chlore, du brome, de l'acide sulfurique. Buchner, Boissenot et Persot, Blanchet et Sell, Dumas et Péligot, Wiggers, etc., ont remarqué que l'essence possédait la propriété de s'unir à l'eau pour former un composé oxygéné, la terpine, dont la fonction alcoolique a été démontrée par Oppenheim.

Enfin M. Berthelot, dans une série de mémoires remarquables, a soumis le térébenthène à une étude approfondie : il a décrit les modifications qu'il éprouve sous l'influence des réactifs, examiné ses modifications isomériques, défini la corrélation qu'il présente avec ses dérivés au point de vue du pouvoir rotatoire, formulé une théorie générale de la série camphénique, etc.

Plus récemment, dans un excellent travail, M. Riban a soumis à un examen attentif plusieurs carbures térébéniques, au double point de vue de leurs propriétés physiques et chimiques, précisé les relations qui existent entre ces isomères et leurs monochlorhydrates, découvert le tétratérébenthène, etc.

Par leur composition comme par leurs propriétés, les carbures térébéniques tiennent le milieu entre les hydrocarbures de la série grasse et ceux de la série benzénique ; on peut aussi les considérer, jusqu'à un certain point, comme des produits additionnels qui viennent se ranger à côté des carbures aromatiques. C'est pour cette raison que leur étude a été reportée ici, à la fin de l'histoire générale des carbures d'hydrogène.

Bien que leur synthèse ne soit pas encore complètement réalisée, on peut cependant signaler plusieurs faits qui y conduisent, soit en prenant pour point de départ les carbures acétyléniques ou éthyléniques, soit des carbures aromatiques.

En effet, on a vu que le propylacétylène, $C^{10}H^8$, a été préparé synthétiquement par M. Berthelot en partant du propylène et de l'acétylène libres ; or, M. G. Bouchardat, en polymérisant un carbure isomérique ou identique avec ce corps, a obtenu un terpilène $C^{20}H^{16}$:

$$2C^{10}H^8 = C^{20}H^{16}.$$

D'autre part, en enlevant deux molécules d'hydrogène au diamylène, $C^{20}H^{20}$, Bauer a formé un corps qui paraît être un isomère du térébenthène.

Ces résultats sont d'accord avec ceux qui ont été observés par M. Berthelot dans l'action de l'acide iodhydrique sur l'essence de térébenthine et sur ses polymères, car, en présence d'un excès de réactif, il se forme une quantité notable d'hydrure d'amylène :

$$C^{20}H^{16} + 4H^2 = 2C^{10}H^{12},$$

dédoublement qui met en évidence la complexité des carbures térébéniques, lesquels peuvent être engendrés synthétiquement, d'une manière vraisemblable, par tous les carbures qui répondent à la formule $C^{10}H^8$.

D'autre part, Deville a démontré que l'essence de térébenthine, chauffée au rouge dans un courant d'acide carbonique, engendre du cymène, l'un des homologues de la benzine :

$$C^{20}H^{16} - H^2 = C^{20}H^{14},$$

transformation qui s'observe dans plusieurs circonstances : sous l'influence de la chaleur seule (Berthelot) ; par l'action directe de l'acide sulfurique (Wright), de l'iode (Kékulé), du brome (Oppenheim), etc.

En considérant la facilité avec laquelle le cymène prend naissance, Kékulé a proposé de représenter les térébenthènes par la formule suivante :

$$C^{10}H^{16} = CH^3\text{-}C < \begin{array}{l} CH\text{-}CH^2 \\ CH\text{-}CH \end{array} > CH\text{-}C^3H^7.$$

Tilden admet pour le térébenthène la formule suivante[1] :

$$C^3H^7\text{-}CH = CH\text{-}CH = C(CH^3)\text{-}CH = CH^2.$$

Amstrong préfère la formule qui suit[2] :

$$CH^3\text{-}CH < \begin{array}{l} CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH\text{-}CH \\ \qquad\qquad\qquad\quad \| \\ CH^2\text{-}C(CH^3) < CH \end{array}$$

Pour les carbures qui agissent sur le plan de polarisation de la lumière polarisée, Flavitzki admet les deux formules ci-dessous[3] :

$$(CH^3)^2\text{-}CH\text{-}CH\text{-}(CH^3)\text{-}CH = CH\text{-}C \equiv C\text{-}CH^3$$
$$(CH^3)^2\text{-}CH\text{-}CH\text{-}(CH^3)\text{-}CH = CH\text{-}CH = C = CH^2 ;$$

et pour ceux qui sont inactifs :

$$(CH^3)^2\text{-}C = C(CH^3)\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}C = C\text{-}CH^3$$
$$(CH^3)^2\text{-}C = C(CH^3)\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH = C = CH^2.$$

La facilité avec laquelle les carbures térébéniques se modifient moléculairement ôte toute valeur à ces formules, même en admettant comme démontré le principe de l'atomicité des éléments.

Tilden divise les térébenthènes en deux séries : la première, comprenant ceux qui entrent en ébullition vers 156°, donnent des hydrates, fournissent avec le chlorure d'azotyle des dérivés fusibles à 129°, et avec l'acide chlorhydrique des monochlorhydrates seulement ; la seconde, ceux qui entrent en ébullition à 176°, ne fournissent pas d'hydrates, se combinant avec l'acide chlorhydrique pour engendrer des dichlorhydrates, susceptibles de fournir avec le chlorure d'azotyle un dérivé fusible à 71° seulement. Avec M. Berthelot, on peut partager les carbures camphéniques en quatre groupes, d'après la condensation des éléments.

1er GROUPE : CARBURES DIMÈRES.

$$\text{Formules} \left\{ \begin{array}{lll} \text{Équiv.} & \ldots & (C^{10}H^8)^2 = C^{20}H^{16} \\ \text{Atom.} & \ldots & C^{10}H^{16}. \end{array} \right.$$

Ces carbures se rencontrent dans presque toutes les essences naturelles, retirées des végétaux aromatiques, comme ceux qui appartiennent aux familles des Conifères, des Térébinthacées, des Aurantiacées, des Labiées, des Pipéracées, des Rosacées,

1. *Berichte der deutschen Chemischen Gesellschaft*, t. VI, p. 2459.
2. Même recueil, t. XI, p. 152 ; et t. XI, 1698.
3. *Journal der russischen chemischen Gesellschaft*, t. X, p. 316.

des Laurinées, etc. Chacun d'eux est accompagné soit d'un composé oxygéné, soit d'un autre carbure isomérique, comme on l'observe dans les térébenthines, l'essence de citron, etc.

Tous répondent à la formule $C^{20}H^{16}$, un litre de leurs vapeurs pesant 68 fois plus qu'un litre d'hydrogène :

$$\frac{20 \times 6 + 16}{2} = 68.$$

La plupart jouissent de la propriété de se combiner à l'eau pour former des hydrates, aux acides pour engendrer des composés éthérés. Ils se polymérisent avec une grande facilité, soit sous l'influence de la chaleur seule, soit en présence de certains corps qui régissent sur eux avec énergie, comme l'acide sulfurique, le fluorure de bore, le chlorure d'antimoine, etc.

Les différences portent sur les caractères suivants :

1° Les propriétés organoleptiques, notamment l'odeur et la saveur ;

2° La densité, qui est constante, lorsqu'il s'agit d'un composé défini; sa valeur, variant de 0,84 à 0,88, suivant l'origine de l'essence;

3° Le point d'ébullition, qui est également constant pour chaque carbure défini ; il varie d'une essence à l'autre depuis 156° jusqu'à 180° ;

4° Le pouvoir rotatoire, qui existe le plus souvent, mais qui fait parfois défaut. Il varie depuis zéro jusqu'à 100°, tantôt dirigé à droite, tantôt dirigé vers la gauche;

5° L'acide chlorhydrique, qui forme des chlorhydrates liquides ou solides, lesquels diffèrent entre eux, soit par leur composition, soit par leurs propriétés ;

6° L'action des autres acides, ainsi que celle de la chaleur, et, en général, celle des réactifs qui amènent des modifications diverses, suivant la nature des térébenthènes sur lesquels on opère ; il en résulte des carbures artificiels nouveaux, isomériques avec les carbures naturels, mais faisant toujours partie du même groupe.

2e GROUPE : CARBURES TRIMÈRES.

Formules { Équiv. . . . . $(C^{10}H^{8})^{3} = C^{30}H^{24}$
Atom.. . . . . $C^{15}H^{24}$.

On peut les considérer, avec M. Berthelot, comme dérivant de trois molécules d'un carbure monomère $C^{10}H^{8}$. Un litre de vapeur de chacun d'eux pèse autant que un litre et demi de vapeur de térébenthène, et ce rapport entre les densités de vapeur se retrouve également dans les dérivés correspondants.

Leur densité est plus grande que celle des carbures dimères; en général, elle est voisine de 0,92. Par contre, ils sont moins volatils, car leur point d'ébullition est compris entre 260° et 300°.

3e GROUPE. — CARBURES TÉTRAMÈRES.

Formules { Équiv. . . . . $(C^{10}H^8)^4 = C^{40}H^{32}$
{ Atom. . . . . $C^{20}H^{32}$.

Ces carbures ne paraissent pas exister dans la nature : ils constituent des produits artificiels, que l'on obtient en polymérisant les carbures dimères sous l'influence de la chaleur, de l'acide sulfurique, de l'iode, du fluorure de bore, etc.

Ce sont des liquides visqueux, dont la densité est voisine de 0,94 et dont le point d'ébullition est supérieur à celui du mercure.

4e GROUPE. — CARBURES POLYMÈRES PLUS CONDENSÉS.

Ce groupe comprend des hydrocarbures dont les points d'ébullition sont encore plus élevés que les précédents.

Ils sont solides, peu volatils, amorphes, avec une apparence résineuse. Quelques-uns ne sont pas dénués de tout pouvoir rotatoire, comme le tétratérébenthène, le carbure de la gutta-percha ; ils sont tous modifiés plus ou moins profondément par les acides énergiques et les chlorures acides. Soumis graduellement à l'action de la chaleur, ils se décomposent et donnent parfois, à la distillation sèche, des carbures moins condensés, comme du térébène, et même des carbures monomères, $C^{10}H^8$, ce qui semble indiquer que ce dernier est bien leur véritable générateur commun.

Tous ces carbures, très condensés, sous l'influence de l'oxygène, s'oxydent peu à peu et se transforment finalement en matières résineuses ; il en résulte des mélanges de matières résineuses et d'hydrocarbures qui constituent certains produits naturels du commerce, comme le caoutchouc et la gutta-percha.

Les essences de térébenthine sont constituées par des carbures qui se préparent par distillation, au moyen des térébenthines.

Les arbres qui fournissent ces dernières peuvent être divisés en deux groupes, suivant leurs provenances, l'un européen, l'autre américain.

Groupe européen. — Il comprend :

1° Le *Pin sylvestre* (*Pinus sylvestris*), dit *pin d'Écosse*, que l'on trouve dans la Finlande et en Russie ;

2° Le *Pinus laricio* (Poiret), qui croît surtout dans le S.-O. de la France ;

3° Le *Pin maritime* (*Pinus pinaster*, Solander), qui fournit la térébenthine de Bordeaux.

Groupe américain. — Aux États-Unis, les Conifères les plus importants, au point de vue de la production des térébenthines, sont les suivants :

1° Le *Pin des marais* (*Pinus australis*, Michaux ; *Pinus palustris*, Mill) ;

2° Le *Pinus Tæda*, L. (*Loblolly Pine* des Américains).

Les essences de térébenthine répondent à la formule $C^{20}H^{16}$; elles diffèrent entre elles par leurs propriétés physiques, notamment par leur pouvoir rotatoire. On les classe, d'après leur provenance, de la manière suivante :

L'*essence française*, qui se prépare à Bordeaux avec la térébenthine du pin mari

time; elle dévie à gauche le plan de polarisation de la lumière polarisée, bout à 155° ; sa densité à zéro est égale à 0,8749; son coefficient de dilatation, de zéro à 20°, est de 0,00096; celui de réfraction moléculaire, de 71,47 (Kanonnikoff; Dissertation, Kasan, 1880).

L'*essence allemande* possède des caractères variables, ce qui s'explique, sa provenance étant variable, car elle est produite par plusieurs *Pinus*, notamment les *P. sylvestris*, *Abies*, *Nigra*, *Rotunda*, etc.

L'*essence anglaise* ou *américaine* se prépare aux États-Unis avec la térébenthine du *Pinus Tæda* et avec celle du *P. Australis*. Elle dévie à droite le plan de polarisation de la lumière polarisée; elle est surtout constituée par un carbure dextrogyre que M. Berthelot a désigné sous le nom d'*Australène*.

L'*essence écossaise*, provenant du *Pinus sylvestris*, est formée, d'après Tilden, d'un tiers environ d'une térébenthine déviant à droite et bouillant à 156°-159°, de 2/3 d'un térébenthène lévogyre, déviant à gauche de — 4° et bouillant à 171°.

L'*essence russe*, qui se prépare en grande partie avec les produits résineux du pin sylvestre, se compose également de deux carbures principaux : l'un d'eux dévie à droite, bout vers 171° et possède pour poids spécifique 0,86529 à 15° ; l'autre dévie à gauche et entre en ébullition à 157° (Tilden).

D'après Flavitzky, l'essence du pin sylvestre contient surtout un carbure dextrogyre (+ 49°,29), bouillant à 156°, ayant pour densité à zéro 0,8746, et 0,8621 seulement à 16° ; il forme avec l'acide chlorhydrique un composé solide, $C^{20}H^{16}HCl$, fusible à 127° et bouillant à 204° ; il se combine aisément à l'eau, en présence de l'alcool et de l'acide azotique.

L'*essence suédoise* possède, d'après Atterberg, les mêmes caractères que la précédente; elle est retirée, d'ailleurs, de la térébenthine du pin sylvestre. D'après ce chimiste, elle contient surtout un carbure qui dévie à droite (+ 36°,3), bout à 156-157°, possède à 16° une densité égale à 0,8631. Ce carbure est accompagné d'un isomère déviant à droite de 19,°5, bouillant à 173-175°, ayant pour poids spécifique 0,8612 à la température de 16°.

L'*essence vénitienne* se retire d'un mélèze, le *Pinus larix* ou *Larix europœa*, D.C., arbre qui croît au Tyrol, mais que l'on rencontre aussi en Suisse, dans le Valais, ainsi que dans quelques localités du Piémont et de l'Est de la France.

A la distillation, la térébenthine du mélèze fournit 15 0/0 d'un térébenthène qui bout à 157°, et qui dévie à gauche, tandis que la colophane, qui reste comme résidu, dévie à droite le plan de polarisation de la lumière polarisée.

L'*essence du Canada* est retirée d'une térébenthine, appelée improprement *baume du Canada;* elle est produite par le *Pinus balsamea*, L., *Abies balsamum* (*Marshall*), arbre qui croît en abondance au N. et à l'O. des États-Unis, dans la Nouvelle-Écosse et au Canada.

L'essence, retirée à la distillation avec l'eau, ne possède pas l'odeur agréable du baume, mais plutôt une odeur térébenthinée. C'est un mélange au moins de deux carbures isomères, car elle commence à entrer en ébullition vers 160°, puis la plus grande partie passe vers 167°; une petite portion seulement distille à 170° et au-dessus.

Le produit qui bout à 167° est dextrogyre, ainsi que celui qui passe au-dessous de cette température ; il a pour densité 0,863 ; le liquide qui passe au-dessus du

170° dévie au contraire à gauche le plan de polarisation de la lumière polarisée.

Par l'ensemble de ses caractères, l'essence du Canada se rapproche plutôt des essences françaises que des essences américaines [1].

L'essence de térébenthine, quelle que soit sa provenance, dissout aisément les corps gras et résineux ; aussi, est-elle employée parfois au dégraissage des étoffes, mais elle est surtout utilisée dans la fabrication des vernis. Elle dissout l'huile de lin, l'huile d'œillette, ce qui explique son emploi dans la peinture, dans le vernissage des cuirs et des toiles cirées. Délayée avec de l'huile et de la céruse ou du blanc de zinc, elle permet l'application industrielle de ces produits pour enduire et préserver une foule de matériaux ; ses propriétés oxydantes jouent ici un rôle évident dans la rapide dessiccation de ces couches protectrices.

L'essence de térébenthine est employée en médecine ; en pharmacie, elle entre dans la préparation d'un certain nombre de médicaments pour l'usage externe, surtout dans la médecine vétérinaire.

D'après Personne, prise à l'intérieur, elle constitue un excellent antidote dans les empoisonnements par le phosphore.

Kœhler et Schimpf ont confirmé les expériences de Personne. Ils pensent que l'action préservatrice est due à la formation d'une combinaison phosphorée inoffensive, laquelle est ensuite éliminée par les urines. Ce composé, déjà signalé par Jonas [2], se prépare en introduisant peu à peu 25 grammes de phosphore dans un kilogramme d'essence ordinaire, chauffée vers 40° ; on enlève le matras du bain-marie dès que le métalloïde entre en fusion, et on agite le mélange. Par le refroidissement, il se sépare d'abord un peu de phosphore, qui devient rapidement rouge, puis une matière cristalline qui augmente par l'évaporation du dissolvant : c'est l'acide térébenthino-phosphoreux.

C t acide, purifié par expression et par cristallisation dans l'alcool, est incolore, inaltérable à l'air, soluble dans l'alcool, l'éther, l'essence de pétrole, la benzine et les alcalis ; il fond vers 50°, en se décomposant.

L'action de l'essence de térébenthine sur l'économie est connue de tout le monde : elle produit de la céphalalgie, de la lassitude, des défaillances. On admet que c'est elle qui provoque les troubles chez les personnes qui habitent un appartement fraîchement décoré (A. Bouchardat, Marchal de Calvi) ; la quantité d'hydrocarbure, répandue dans l'atmosphère, est en effet parfois suffisante pour déterminer la formation d'hydrates de térébenthène sur des surfaces mouillées (Leclaire).

TÉRÉBENTHÈNE

Parmi les carbures térébéniques qui répondent à la formule $C^{20}H^{16}$, le mieux étudié est le térébenthène, lequel constitue la principale portion de l'essence de térébenthine française (Berthelot). Il a été examiné en premier lieu par H. Sainte-Claire Deville, qui l'a transformé en térébène, puis en colophène ; puis par M. Ber-

1. Flükiger et Hanbury, *Histoire des drogues d'origine végétale*, trad. de Lanessan, t. I, p. 396.

2. *Annales der Chemie und Pharmacie*, t. XXXIV, p. 238.

thelot, qui l'a changé en isotérébenthène, en camphène et en camphre ordinaire ; plus récemment enfin, par M. Riban, qui a découvert le tétratérébenthène.

On peut se le procurer, mais à l'état impur, en soumettant à la distillation la térébenthine de Bordeaux ; dans l'industrie, on distille celle-ci à une température relativement basse, par l'intermédiaire de la vapeur d'eau ; mais ce procédé ne fournit pas encore un produit absolument pur, par suite de l'action modificatrice des matières résineuses.

Pour l'avoir pur et inaltéré, on mélange à la térébenthine ordinaire du carbonate de potassium et du carbonate de chaux, puis on distille dans le vide en chauffant au bain-marie, à une température comprise entre 60° et 80° (Berthelot).

Ainsi préparé, le térébenthène est un liquide incolore, mobile, très réfringent, doué d'une odeur éthérée, caractéristique. Il bout à 156°,5; sa densité à 16° est égale à 0,864. Il est lévogyre, et son pouvoir rotatoire, pour la teinte de passage, est égal à — 42°,3. Il peut être distillé, à la pression ordinaire, sans éprouver la moindre altération (Berthelot).

L'essence du commerce est un mélange de ce térébenthène et de divers carbures isomères que la distillation fractionnée met en évidence, sans pouvoir opérer une séparation complète.

Pour effectuer cette séparation, M. Riban conseille la marche suivante :

« L'essence de térébenthine commerciale, traitée par les carbonates alcalins, pour saturer les acides libres, formique, acétique, etc., qu'elle peut contenir et provenant de la combustion lente du carbure, est desséchée, puis fractionnée avec soin, en s'aidant du déphlegmateur à boules de M. Wurtz, modifié par M. Lebel. Les fractionnements sont très longs; on ne tarde pas à s'apercevoir que l'essence, même déjà fractionnée, n'est pas d'une homogénéité absolue. En effet, elle commence à bouillir vers 150° et même au-dessous, puis on recueille ses produits jusqu'à 160°, avec un point fixe vers 156°.

« Si l'on s'aide du polarimètre, on voit que les portions les moins volatiles ont le pouvoir rotatoire le plus faible, que ce pouvoir croît dans les parties supérieures pour passer par un maximum, au voisinage de 156° (où se trouve concentrée la majeure partie du produit), et décroît ensuite de plus en plus au delà de cette température. C'est donc vers ce point que l'on a le plus de chances de trouver un carbure défini par un point d'ébullition constant et un pouvoir rotatoire maximum.

« J'ai fait de nombreuses expériences polarimétriques au cours de ces fractionnements. On ne relatera ici qu'une seule série pour montrer le décroissement du pouvoir rotatoire, à mesure que l'on s'éloigne du point d'ébullition fixe :

Déviations absolues rapportées à la raie D, observée sous une épaisseur de 100 millimètres de l'une des phases de fractionnements :

	Températures corrigées des diverses portions	Déviations correspondantes.
1°	156°,4 à 156°,7	— 34°,62
2°	156°,7 à 156°,9	— 34°,51
3°	156°,9 à 157°,7	— 33°,90
4°	157°,7 à 158°,4	— 32°,42

« La déviation initiale du produit, avant le fractionnement, était de — 33°,85.

Si l'on fait la somme des déviations observées ci-dessus, en tenant compte du poids relatif de chacune de ces parties, on retombe sur le chiffre 33°,80, qui se confond avec la déviation absolue du mélange avant sa distillation. . . . . Cette expérience nous montre, de plus, qu'il n'y a pas de perte sensible de pouvoir rotatoire dans le fait de l'ébullition du térébenthène parfaitement neutre, ce que M. Berthelot avait prouvé, d'ailleurs, en faisant bouillir longtemps ce carbure dans une atmosphère de gaz carbonique[1]. »

Obtenu par le procédé qui vient d'être décrit, le térébenthène bout à 156°.

Il est lévogyre : son pouvoir rotatoire, sous une épaisseur de 100mm, à la température de 10°, dans la flamme monochromatique du sodium, a pour valeur

$$\alpha_D = -35°,$$

et pour la raie D,

$$[\alpha]_D = -40°,3;$$

ce qui fournit pour la teinte de passage :

$$\alpha = -46°,25.$$

Sa densité à + 10° est égale à 0,86,85 ; elle peut être calculée, entre 0 et 100°, d'après la formule suivante :

$D_t = 0,8767 - 0,0000\,8215\,t - 0,000000\,10\,t^2$. D'où l'on déduit :

Températures	Densités.
zéro	0,8767
20°	0,8602
40°	0,8437
60°	0,8271
80°	0,8164
100°	0,7936.

D'après Flavitzky, le térébenthène bout à 155° ; son poids spécifique à zéro est égal à 0,8749, à 0,8587 à 20° ; son pouvoir rotatoire est de — 43°,4.

Voici la valeur des indices de réfraction du térébenthène (Riban) :

Indices de réfraction à la température de 25°.

$A = 57°,55'$.

Raies	Déviations minima δ.
Rouge	32,11'9
Jaune	32°24'3
Verte	32°45'2
Bleue	33°16'9

D'où l'on déduit :

Raies	Longueur d'onde	Indices.
Rouge	0,00065618	N_r — 1,4622
Jaune	0,00058920	N_j — 1,4648
Verte	0,00051759	N_v = 1,4693
Bleue	0,00044810	N_b — 1,4759

1. *Annales de Chimie et de Physique*, t. XI, p. 12 ; 1875.

on a pour la dispersion,

$$Nb - Nr = 0,0137,$$

et pour l'énergie réfringente spécifique, rapportée à la raie D :

$$\frac{Nj - 1}{\alpha} = \frac{0,4648}{0,8561} = 05429.$$

Le térébenthène est insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther et dans l'alcool absolu; il exige environ 7 parties d'alcool ordinaire pour sa dissolution.

Il est très stable, car on peut le maintenir en ébullition pendant plusieurs jours, sous la pression atmosphérique, sans qu'il éprouve de modifications, pourvu que l'on opère en dehors de la présence de l'oxygène. Chauffé vers 250°, en tubes seellés, il se modifie lentement et se change en deux isomères, l'*isotérébenthène* et le *métatérébenthène*. A une température plus haute, vers 300°, il perd lentement de l'hydrogène et se transforme en cymène. Au rouge vif enfin, ses vapeurs engendrent de l'hydrogène, de l'acétylène, ainsi que divers carbures pyrogénés, notamment des carbures benzéniques et leurs dérivés (Berthelot).

D'après Schultz, lorsqu'on le fait tomber goutte à goutte dans un tube de fer chauffé au rouge sombre, il donne, outre les gaz combustibles, un liquide qui bout de 80° à 360° et qui fournit à la distillation fractionnée les corps suivants : benzine toluène, xylène, naphtaline, phénanthrène et anthracène, méthylanthracène, traces de pseudocumène et de mésitylène.

En présence de l'air, à une haute température, le térébenthène s'enflamme et brûle avec une flamme fuligineuse.

A la température ordinaire, il absorbe peu à peu l'oxygène de l'air et finit par se transformer, à la longue, en une masse résineuse solide, propriété qui est mise à profit dans la préparation des vernis siccatifs.

Chose curieuse, avant de s'oxyder définitivement, il contracte avec l'oxygène une combinaison transitoire qui jouit de propriétés oxydantes très énergiques, car elle décolore l'indigo, surtout sous l'influence d'une légère élévation de température; l'essence reprend alors son état initial et peut s'oxyder de nouveau pour déterminer l'oxydation de certains corps sur lesquels l'oxygène libre est sans action. Toutefois, cette absorption d'oxygène est très lente dans l'obscurité, mais rapide sous l'influence de la radiation solaire (Houzeau).

Suivant Schœnbein, l'essence oxygénée est susceptible de décolorer l'indigo, de séparer l'iode de l'iodure de potassium, de bleuir la teinture de gaïac, de former de l'oxyde de plomb au moyen de l'acétate de plomb, caractères qui appartiennent à l'ozone; mais la présence de l'ozone dans le liquide est problématique (Berthelot).

D'après Papasogli[1], l'oxygène n'est pas ozoné; il y a simultanément absorption d'oxygène et d'azote.

Pour Kinzett, il y a production d'hydrogène et de peroxyde d'hydrogène, l'essence chauffée perdant ses propriétés oxydantes[2].

1. *Jahresbericht der Chemie* (Giefsen, Rickler), p. 400; 187.
2. Même recueil, p. 402.

En présence de l'oxygène et de l'eau, sous l'influence de la radiation solaire, on obtient un produit oxydé, cristallisé,

$$C^{20}H^{16}O^{2},H^{2}O^{2};$$

avec la céruse, au contact de l'air, il y a formation d'acide térébenthinique,

$$C^{18}H^{14}O^{10}.$$

La matière résineuse, qui se forme lentement à l'air, distillée avec de l'acide sulfurique, donne une essence volatile oxygénée, et le résidu contient un acide incolore, cristallisé, $C^{50}H^{34}O^{4}$ (Kubert).

L'essence oxygénée, abandonnée pendant longtemps au contact du sodium, engendre un acide qui cristallise dans l'eau sous forme de longues aiguilles d'un rouge foncé, fusibles à 97°, peu solubles dans l'eau froide, très solubles dans l'alcool et dans l'éther (Papasogli).

Lorsqu'on abandonne, pendant plusieurs mois, de l'acide malique, de l'eau et de la chaux, sous une couche de térébenthène, il finit par se former une notable quantité d'acide oxalique, qui dérive par oxydation directe de l'acide organique : nouvel exemple des oxydations qui peuvent s'accomplir sous l'influence de l'essence de térébenthine (Berthelot).

Un mélange de térébenthène, d'alcool et d'acide sulfurique étendu, soumis à l'influence oxydante d'un courant électrique, forme au pôle positif des produits variés : un monohydrate de térébenthène, sorte d'alcool qui repond à la formule $C^{20}H^{18}O^{2}$; du cymène, bouillant à 178-180°; deux acides organiques complexes l'un gommeux, l'autre cristallisable ; enfin, une matière noirâtre, peu soluble dans l'eau, contenant des cristaux de terpine (Renard).

L'acide azotique fumant, ou mieux le mélange nitrosulfurique, agit si énergiquement sur le térébenthène, qu'il y a inflammation ; il en est de même avec l'acide chlorochromique.

Avec l'acide nitrique étendu, l'action est plus régulière ; il se forme des acides acétique, propionique, butyrique, oxalique, ainsi que de la nitrobenzine, des acides paratoluique et téréphtalique, etc. Les mêmes produits prennent naissance sous l'influence du chromate de potassium et de l'acide sulfurique étendu de deux parties d'eau. L'acide chromique donne de l'acide acétique et de l'acide térébenthique.

Lorsqu'on fait arriver peu à peu une partie de térébenthène dans 8 à 9 parties d'acide nitrique chaud, d'une densité de 1,17, puis que l'on chauffe jusqu'à cessation de vapeurs rutilantes, il se précipite d'abord, par le refroidissement, une matière résineuse ; on la sépare et on évapore, jusqu'à ce qu'il commence à se dégager des vapeurs nitreuses ; on filtre et on évapore le soluté filtré à une douce température : il se sépare de l'acide oxalique et surtout de l'acide térébique ; ce dernier cristallise dans l'alcool en cristaux monoliniques, brillants, fusibles à 174°, sublimables, peu solubles dans l'eau froide, facilement solubles dans l'alcool, surtout à chaud, ayant pour formule $C^{14}H^{10}H^{8}$; distillé à plusieurs reprises, cet acide se dédouble en acide carbonique et en acide pyrotérébique, $C^{12}H^{10}O^{4}$.

L'oxydation indirecte du térébenthène fournit, d'ailleurs, des dérivés réguliers qui renferment 20 équivalents de carbone dans leurs molécules :

Le camphre.	$C^{20}H^{16}O^2$
L'oxycamphre	$C^{20}H^{16}O^4$
L'acide camphique.	$C^{20}H^{16}O^6$
L'acide camphorique.	$C^{20}H^{16}O^8$.

Lorsqu'on fait un mélange intime de 24 p. d'eau, 8 p. de chlorure de chaux et 1 p. d'essence de térébenthine, puis que l'on soumet le tout à la distillation, il se manifeste une réaction très tumultueuse; il se condense dans le récipient, au-dessous d'un liquide aqueux qui renferme de l'acide formique, une couche de chloroforme, d'une pureté remarquable; le rendement est même satisfaisant, lorsqu'on additionne le chlorure de la moitié de son poids de chaux. Les autres térébènes, comme les essences de citron, de romarin, de bergamote, etc., soumises à un traitement analogue, conduisent au même résultat. Avec le bromure de chaux, on obtient du bromoforme [1].

Le térébenthène donne avec le protochlorure d'antimoine une coloration caractéristique : on l'obtient avec une perle de ce sel, placée à l'extrémité bouclée d'un fil de platine et descendue dans l'axe d'un petit tube contenant quelques traces d'essence de térébenthine. Au bout de quelque temps, même à froid, la perle jaunit, puis prend une coloration rouge, qui devient de plus en plus foncée. Cette réaction est très sensible, car elle permet de déceler le térébenthène dans une atmosphère qui en contient moins de $\frac{1}{400}$ (Riban).

L'isotérébenthène, les essences de citron, de bergamote, de romarin, de lavande, etc., donnent lieu à des phénomènes analogues. Avec le premier de ces corps, la coloration est rouge sang, tandis que la teinte jaune n'est pas dépassée avec le térébène et les camphènes, la coloration rouge semblant apparaître de préférence avec les carbures diatomiques, capables d'engendrer des dichlorhydrates. Cette propriété appartient aussi au valérylène, mais le phénomène ne dure qu'un instant, la perle se liquéfiant dès que la couleur rouge se développe.

Sous l'influence de l'hydrogène naissant, c'est-à-dire avec l'acide iodhydrique à 280°, suivant la concentration et la proportion du réactif, le térébenthène est régulièrement hydrogéné, ce qui fournit les carbures suivants (Berthelot) :

1° L'*hydrure de campène*, $C^{20}H^{18}$,

$$C^{20}H^{16} + H^2 = C^{20}H^{18};$$

Ce corps bout vers 165°. Il est beaucoup plus stable que son générateur, facilement soluble, mais sans réaction violente, dans les acides sulfurique et nitrique fumants.

D'après de Montgolfier, cet hydrure prend également naissance, en même temps qu'un térébène liquide bouillant à 175°, sous l'influence du sodium. Il bout à 165°, résiste à l'acide sulfurique ordinaire, se dissout dans l'acide fumant, avec production d'un dérivé sulfoconjugué; dans l'acide nitrique fumant, avec formation d'un composé nitré, etc.

2° L'*hydrure de terpilène*, $C^{20}H^{20}$,

$$C^{20}H^{16} + 2H^2 = C^{20}H^{20},$$

1. Chautard, *Journal de Pharmacie et de Chimie*, t. XXI, p. 88; et t. XXVII, 179; 3e série.

Carbure liquide, volatil vers 170°, doué d'une grande stabilité.

3° L'*hydrure de décylène*, $C^{20}H^{22}$,

$$C^{20}H^{16} + 3H^2 + C^{20}H^{22},$$

carbure forménique qui a sensiblement le même point d'ébullition que son générateur.

4° L'*hydrure d'amylène*, $C^{10}H^{12}$, qui résulte du dédoublement de la molécule térébénique :

$$C^{20}H^{16} + 4H^2 = 2C^{10}H^{12}.$$

L'action du chlore sur le térébenthène a été étudiée autrefois par H. Deville, et, plus récemment, par Naudin.

L'essence de térébenthine absorbe vivement le chlore et s'y combine avec développement de chaleur et d'acide chlorhydrique. On obtient finalement un liquide visqueux, incolore, d'une odeur légèrement camphrée, d'une saveur à la fois amère et sucrée. C'est un produit de substitution, un tétrachlorotérébenthène, qui prend naissance d'après l'équation suivante :

$$C^{20}H^{16} + 4Cl^2 = 4HCl = C^{20}H^{12}Cl^4.$$

Sa densité est égale à 1,36. Il dévie à droite le plan de polarisation de la lumière polarisée, alors que son générateur est lévogyre. A chaud, il perd de l'acide chlorhydrique, laisse un résidu charbonneux; en même temps, il se volatilise des produits dont les premières portions sont solides et cristallisables. En présence de l'acide nitrique bouillant, il distille des corps solides et liquides, précisément comme si l'on opérait sans le concours de l'acide. Il reste dans la cornue un produit d'oxydation, ayant l'apparence d'une matière résineuse (H. Deville).

Lorsqu'on fait absorber lentement deux équivalents de chlore sec au térébenthène, refroidi à — 15°, il ne se dégage plus d'acide chlorhydrique; le mélange se colore peu à peu en rose, devient visqueux, passe à l'état de dichlorure, $C^{20}H^{16}Cl^2$. Il suffit d'une légère élévation de température pour détruire ce produit d'addition, lequel se dédouble alors en acide chlorhydrique et en cymène bouillant à 175° :

$$C^{20}H^{16}Cl^2 = 2HCl + C^{20}H^{14}.$$

En additionnant, au préalable, le carbure d'une petite quantité de trichlorure de phosphore, le mélange étant maintenu au voisinage de 25°, il se manifeste un dégagement régulier d'acide chlorhydrique ; le rendement en cymène, après rectification sur le sodium, est de 75 pour 100.

Le *dichlorure de térébenthène* est violemment décomposé à 100° par la poudre de zinc; il se dégage des torrents d'acide chlorhydrique, et il reste, comme résidu, un mélange de cymène et de ditérébène, dans la proportion de 38 pour 100 du premier pour 36 du second, lorsqu'on opère sur 150 grammes de carbure (Naudin).

Le brome se comporte d'une manière analogue ; il donne naissance à de l'acide bromhydrique et à un liquide rouge foncé, visqueux, que le charbon ne peut décolorer entièrement. En traitant ce mélange successivement par la craie et le chlorure de calcium, pour enlever l'acide et l'eau qu'il contient, il reste un corps ayant pour densité 1,975 et répondant à la formule $C^{20}H^{12}Br^4$.

Le *tétrabromo-térébenthène*, comme le dérivé chloré correspondant, dévie à droite le plan de polarisation de la lumière polarisée [1].

En opérant avec ménagement et en refroidissant, il ne se dégage plus d'acide bromhydrique, mais il se forme un produit d'addition, $C^{20}H^{16}Br^2$, qui se transforme aisément en cymène, en présence de l'aniline (Oppenheim). Greville Williams a réalisé cette déshydrogénation en attaquant successivement le térébenthène par le brome et par le sodium.

L'essence de térébenthine dissout l'iode en prenant une coloration d'un vert foncé. A chaud, et sous l'influence d'un excès de réactif, il y a dégagement d'acide iodhydrique; en même temps, il distille un liquide visqueux, noirâtre, qui est décoloré par une dissolution de potasse caustique (Deville). Dans cette réaction, il paraît se former d'abord un produit d'addition, $C^{20}H^{16}I^2$, qui se transforme ensuite en cymène sous l'influence de la chaleur (Kékulé).

Suivant M. G. Bouchardat, au contact de l'iode, il y a formation de carbures benzéniques, d'iodures forméniques et surtout d'hydrure de terpilène.

Longtemps chauffée avec du chlorure d'iode, et finalement vers 300°, l'essence de térébenthène donne du perchlorure de carbone, C^2Cl^4; du sesquichlorure, C^4Cl^6, et de la benzine perchlorée, $C^{12}Cl^6$ (Ruoff). Toutefois, à la température de 230-250°, on obtient surtout du xylol, du mésitylène, un carbure bouillant à 189-195° et un polytérébène $(C^{20}H^{16})^n$, c'est-à-dire les mêmes corps que ceux qui prennent naissance dans l'attaque du camphre par le chlorure de zinc (Preis, Raymann).

L'acide chlorhydrique s'unit directement au térébenthène pour former plusieurs combinaisons qui seront décrites plus loin.

L'acide sulfurique réagit énergiquement, avec dégagement de chaleur et formation de carbures nouveaux, privés de tout pouvoir rotatoire, savoir : le térébène, le sesquitérébène et le ditérébène (H. Deville, Berthelot).

Récemment, Arsmtrong a repris l'étude des carbures qui résultent de l'action de l'acide sulfurique, additionné d'un peu d'eau, sur l'essence retirée de la térébenthine de Bordeaux, à l'aide d'un courant de vapeur d'eau. Il a observé la formation du cymène, environ 5 pour 100; d'un carbure liquide, ayant pour formule $C^{20}H^{20}$, bouillant à 170-172°, identique d'ailleurs à celui qui dérive du camphre ordinaire. Avec l'essence américaine et l'essence russe, mêmes résultats, à cela près que les 2/3 du liquide sont constitués par du cymène dans le premier cas et les 8/100 seulement dans le second.

D'après Bruère, lorsque l'on fait tomber goutte à goutte de l'essence de térébenthine rectifiée sur de l'acide sulfurique additionné de deux molécules d'eau, et maintenu en ébullition dans un ballon spacieux, il passe à la distillation de l'eau, de l'acide sulfureux, du térébenthène inaltéré et du cymène; ce dernier, après rectification, passe à 175-176°. Dans cette opération, il reste dans le ballon un résidu charbonneux assez abondant.

En remplaçant l'acide sulfurique, dont l'action est si énergique, par du sulfate neutre d'éthyle, et en chauffant en vase clos, à 120°, pendant douze à quinze heures, le tube renferme à la fois du cymène et de l'éther ordinaire.

1. Deville, *Annales de Chimie et de Physique*, t. LXXV, p. 63; 1840.

L'auteur admet qu'il se forme une combinaison transitoire, peu stable, de térébenthène et de sulfate d'éthyle,

$$C^{20}H^{16}[(C^4H^5)^2S^2H^2O^8],$$

laquelle, sous l'influence de la chaleur se dédouble en éther, cymène, eau et acide sulfureux :

$$C^{20}H^{16} + \begin{matrix} C^4H^4 \\ C^4H^4 \end{matrix} \Big\{ S^2H^2O^8 = S^2O^4 + H^2O^2 + C^4H^4(C^4H^6O^2).$$

D'après Flavitzky, lorsque l'on dissout le térébenthène dans une solution alcoolique d'acide sulfurique, il y a formation d'*un acide térébenthénosulfurique*, analogue à l'acide amylénosulfurique, par exemple. Décomposée par l'eau, cette combinaison fournit un hydrate et un hydrocarbure. L'auteur explique ainsi qu'il suit l'action des acides sur les carbures térébéniques : les térébenthènes qui représentent des carbures diatomiques donnent par l'action des acides, en l'absence de l'eau, des produits qui, par soustraction des éléments des acides combinés, se transforment en *camphènes*, hydrocarbures stables, solides, diatomiques ; tandis que, avec des solutions acides, alcooliques et aqueuses, on obtient des produits qui engendrent des térébenthènes liquides, aptes à fournir des combinaisons tétratomiques [1].

A une solution peu concentrée d'acide hypochloreux, ajoute-t-on du térébenthène, celui-ci prend une coloration jaune, augmente de poids et forme au fond du vase un liquide visqueux, tandis qu'il reste dans la solution aqueuse un liquide neutre que l'on peut extraire directement au moyen de l'éther. Ce liquide sirupeux, assez peu soluble dans l'eau, mais très soluble dans l'alcool et dans l'éther, est une sorte de dichlorhydrine qui résulte de la combinaison de l'essence avec deux molécules d'acide hypochloreux :

$$C^{20}H^{16} + 2ClHO^2 = C^{20}H^{18}Cl^2O^4.$$

Ce dérivé chloré ne peut être distillé sans décomposition, car il perd dans ce cas de l'acide chlorhydrique ; l'acide azotique l'oxyde et le transforme en une matière résineuse (Wheeler).

D'après Tilden, lorsqu'on fait passer un courant de nitrosyle, AzO^2Cl, dans de l'essence de térébenthine refroidie, le gaz est absorbé et il ne tarde pas à se déposer une poudre blanche, insoluble à froid dans l'alcool, ayant pour formule $C^{20}H^{16}AzO^2Cl$.

Chauffée avec une solution alcoolique de soude, cette poudre se convertit en *nitrosoterpine*, $C^{20}H^{15}(AzO^2)$, corps fusible à 130°, sur lequel le sulfhydrate d'ammoniaque est sans action, mais que l'amalgame de sodium transforme en un carbure et en ammoniaque.

L'action des sels sur le térébenthène a été surtout étudiée par M. Berthelot.

Le fluorure de bore agit énergiquement, avec un vif dégagement de chaleur : 1 p. de ce réactif suffit pour transformer 168 p. d'hydrocarbure en un produit visqueux, dichroïque, dénué de pouvoir rotatoire, mélange de polymères qui ne se volatilisent que vers 300° et au-dessus.

1. *Bulletin de la Société chimique de Paris*, t. XXXIV, p. 344 ; 1880.

Plusieurs sels déterminent des modifications à une température plus basse que celles qui s'observent sous l'influence de la chaleur seule.

C'est ainsi que le chlorure de zinc diminue le pouvoir rotatoire dès la température de 100°. A une température un peu plus élevée, la rétrogradation est rapide; en même temps il se dégage de l'hydrogène et il se forme des polymères.

Les chlorures de baryum, de strontium, de calcium ont peu d'action, si ce n'est au voisinage de 240°. Le fluorure de calcium est plus actif, car il amène une diminution rapide du pouvoir rotatoire; toutefois, avec ce sel, les polymérisations sont presque nulles, mais les carbures isomères qui prennent naissance sont peu connus. On sait seulement qu'ils sont encore susceptibles de former des hydrates, à la manière du térébenthène lui-même.

Enfin, les acides organiques, notamment les acides acétique, oxalique, tartrique, citrique, agissent à la manière des sels précédents, c'est-à-dire diminuent le pouvoir rotatoire, dès la température de 100°; c'est l'acide oxalique qui exerce l'action la plus énergique : à la distillation, il passe des carbures ayant sensiblement le même point d'ébullition que le générateur, puis des produits pyrogénés; ces derniers ne prennent pas naissance avec l'acide acétique.

Toutes ces réactions sont importantes à connaître, car elles permettent de se rendre compte des modifications que l'on observe dans les essences commerciales plus ou moins surchauffées accidentellement, par exemple, en présence des acides libres et des matières résineuses contenues dans la térébenthine brute.

HYDRATES D'ESSENCE DE TÉRÉBENTHINE.

Le térébenthène, ainsi que la plupart de ses isomères, jouit de la propriété de se combiner avec l'eau pour former des corps qui ont reçu le nom d'*hydrates*.

Les essences de térébenthine et de citron, par exemple, laissent souvent déposer spontanément des cristaux qui ne diffèrent de l'hydrocarbure que par six équivalents d'eau (Dumas, Péligot). De son côté, Wiggers a observé que, dans certains médicaments vétérinaires formés d'alcool, d'acide nitrique et d'essence de térébenthine, il se sépare une substance cristallisée qui possède la même composition. Guidé par cette dernière observation, Deville a pu reproduire à volonté ces cristaux, en opérant sur un mélange formé de 4 litres d'essence du commerce, 3 litres d'alcool à 85° et un litre d'acide nitrique ordinaire. Au bout d'un mois à six semaines, il put recueillir jusqu'à 250 grammes de cristaux, et plus tard jusqu'à 1 kilogramme.

Les essences de citron et de bergamote donnent le même résultat, lorsqu'on les traite de la même manière; tandis que d'autres essences, celle de copahu par exemple, n'en fournissent pas ou n'en produisent que des quantités insignifiantes.

Au contact de l'acide acétique cristallisable, l'essence de térébenthine n'éprouve aucune modification, même après un contact prolongé pendant plusieurs années; mais si l'on ajoute à ce mélange un peu d'acide nitrique, la dissolution s'opère, et, en quelques jours, des cristaux se déposent au sein du liquide.

L'acide joue ici un rôle difficile à expliquer, car il n'augmente pas la solubilité de l'essence dans les dissolvants; il tend plutôt à la diminuer. D'ailleurs, l'alcool

seul, à divers degrés de concentration, ou même additionné d'acide acétique, est absolument sans action sur l'hydrocarbure, alors que l'eau pure, lentement il est vrai, donne lieu à la formation de l'hydrate.

Depuis les recherches de Deville, d'autres hydrates ont été découverts : Blanchet et Sell ont décrit un dihydrate, $C^{20}H^{16}H^2O^2$; M. Berthelot, un hydrate de camphène, etc.

1°

HYDRATE DE CAMPHÈNE

Formules { Équiv. . . . . $C^{20}H^{16}(H^2O^2)$
Formules { Atom. . . . . $C^{10}H^{16}.H^2O$.

Cet hydrate, qui répond à un monochlorhydrate de térébenthène, se prépare en décomposant par la chaux le stéarate de camphène, lequel se produit en petite quantité dans la préparation du térécamphène, au moyen du chlorhydrate de térébenthène et de stéarate de potassium (Berthelot).

L'hydrate de camphène est cristallisé, analogue au camphre par ses propriétés physiques. Il joue le rôle d'un alcool, comme son isomère, le camphre de Bornéo.

2°

HYDRATE GAUCHE DE TÉRÉBENTHÈNE

Formules { Équiv.. . . . . $C^{20}H^{16}.H^2O^2$
Formules { Atom. . . . . $C^{10}H^{16}.H^2O$.

Deville d'abord, M. Berthelot ensuite, ont signalé la formation d'un hydrate liquide répondant à la formule $C^{20}H^{16}.H^2O^2$.

Pour préparer ce corps, que Flavitzky désigne sous le nom d'*hydrate gauche de térébenthène*, on fait un mélange de deux parties de térébenthène ($\alpha = -33°$), 1/2 p. d'alcool à 90° et 1 p. d'acide sulfurique à 1,64. Après un contact de 12 jours les trois quarts du carbure se sont dissous et l'eau précipite de cette dissolution un produit qui dévie à gauche de — 40°. Ce liquide n'est pas homogène ; par distillation fractionnée, en présence de la vapeur d'eau, on finit par isoler un corps qui répond à la formule $C^{20}H^{18}O^2$ et qui constitue l'hydrate en question.

Il bout à 217-220°. Sa densité est égale à 0,9339 à zéro ; elle est de 0,92 seulement à 18°. Il est lévogyre, comme son générateur, et son pouvoir rotatoire a pour valeur

$$[\alpha_D] = -56°,2.$$

Sa réfraction moléculaire a été trouvée égale à 77,15 (Kanonnikoff).

Il est insoluble dans l'eau ; il se dissout dans l'acide sulfurique alcoolisé en perdant son pouvoir rotatoire ; par l'addition de l'eau, on obtient alors de la terpine.

Soumis à l'action de l'acide chlorhydrique, il se transforme complètement en dichlorhydrate inactif. Chauffé avec de l'anhydride acétique, il éprouve une modifi-

cation profonde : il fournit, entre autres produits, un térébenthène lévogyre, bouillant au-dessus de 175°, l'*isotérébenthène gauche*. Il se forme en outre, dans cette réaction, un éther acétique d'hydrate gauche de térébenthène :

$$C^{20}H^{16}(C^4H^4O^4),$$

ce qui semble indiquer que le générateur est un alcool monoatomique.

D'après Renard, lorsqu'on soumet à l'électrolyse un liquide formé de 80 p. d'alcool, 25^{cc} d'essence, et 20^{cc} d'un mélange à parties égales d'acide sulfurique e d'eau, il se forme plusieurs produits, notamment un hydrate liquide, $C^{20}H^{16}.H^2O^2$, qui bout à 210-214°, ayant pour densité 0,9511 à 10°, et pour densité de vapeur 5,191 (calcul : 5,097).

Cet hydrate est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique; l'acide sulfurique le dissout, mais en le colorant en brun; si l'on ajoute ensuite de l'eau, il se sépare une matière noire, visqueuse.

Il n'absorbe pas l'oxygène de l'air, même après un contact prolongé. Le brome l'attaque avec violence, avec dégagement d'acide bromhydrique. Toutefois, en opérant avec précaution dans des dissolutions sulfocarboniques, et en refroidissant, la combinaison s'effectue sans dégagement d'hydracide. Ce dérivé bromé est très instable, car il suffit d'évaporer le dissolvant pour faire apparaître l'acide bromhydrique. L'auteur admet qu'il y a simple déplacement des éléments de l'eau par le brome :

$$C^{20}H^{16}.H^2O^2 + Br^2 = H^2O^2 + C^{20}H^{16}Br^2.$$

En poussant l'évaporation jusqu'au bout et en distillant, on obtient du cymène :

$$C^{20}H^{16}Br^2 = 2HBr + C^{20}H^{14}.$$

L'acide nitrique exerce une action énergique sur cet hydrate. Avec un mélange de deux parties d'acide et de 3 p. d'eau, la réaction s'effectue régulièrement : il se fait de l'acide oxalique, ainsi qu'un autre acide très peu soluble dans l'eau, ayant la composition d'un acide cumidique :

$$C^{20}H^{10}O^8 + H^2O^2.$$

Traité à froid par l'acide chlorhydrique sec, l'hydrate noircit sans donner naissance à un chlorhydrate cristallisé; on n'obtient pas un meilleur résultat en se servant comme dissolvant de l'alcool, de l'éther ou de l'acide acétique. Enfin, chauffé avec de l'anhydride acétique, à 140-150°, il ne s'éthérifie pas, ce qui semble indiquer qu'il doit être considéré comme un pseudo-alcool, et non comme un alcool véritable.

Les hydrates qui précèdent sont isomériques avec le camphre de Bornéo.

On a encore signalé :

1° *Un monohydrate oxydé*, $C^{20}H^{16}O^2,H^2O^2$.

Obtenu par Sobrero en exposant au soleil une mélange d'essence et d'eau, en présence de l'oxygène.

Il cristallise dans l'eau en longs prismes, solubles dans l'alcool et l'éther, décomposables à chaud par l'acide sulfurique étendu.

2° *Un monohydrate dioxydé*, $C^{20}H^{16}O^4,H^2O^2$,

Obtenu par Kingzett en faisant circuler un courant d'air dans un mélange d'eau et d'essence de térébenthine.

3°

HYDRATE DE TERPILÈNE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{20}H^{16}2H^2O^2 + 2Aq$
{ Atom.. . . . . $C^{10}H^{22}O^3 = C^{10}H^{16}(H^4O^2) + H^2O$.

Syn. : *Dihydrate de térébenthène. — Terpine.*

Il prend naissance dans plusieurs circonstances :

1° Lorsqu'on conserve l'essence humide dans des flacons mal bouchés (Büchner, Boissenot et Persot) ;

2° En abandonnant à lui-même un mélange d'essence, d'alcool et d'acide nitrique (Wiggers) ;

3° En ajoutant une petite quantité d'acide sulfurique dans une dissolution alcoolique de térébenthène (Flavitzky) ;

4° En dissolvant du dichlorhydrate de térébenthène dans de l'alcool étendu.

Pour le préparer, on abandonne, dans un vase ouvert, 4 vol. d'essence de térébenthine, 3 vol. d'alcool à 80° et 1 vol. d'acide nitrique.

Les cristaux sont purifiés par compression et par cristallisation dans l'alcool, avec la précaution d'ajouter dans ce dernier quelques gouttes d'alcali pour saturer les traces d'acide nitrique dont les cristaux sont imprégnés (H. Deville).

D'après List, la formation des cristaux est favorisée par l'insolation.

On peut encore prendre pour point de départ le terpinol, obtenu dans la décomposition du dichlorhydrate de térébenthène par une dissolution alcoolique de potasse. Cette dernière formation semble démontrer que la terpine dérive du dichlorhydrate de térébenthène et qu'elle joue à son égard le rôle d'un alcool diatomique (Berthelot, Oppenheim).

Tilden propose d'opérer ainsi qu'il suit : on abandonne à lui-même, pendant deux jours, un mélange de deux parties d'alcool méthylique, de 5 parties d'essence et d'une partie d'acide nitrique d'une densité de 1,4; on ajoute ensuite chaque jour de petites quantités d'esprit de bois.

On peut d'ailleurs remplacer l'alcool ou l'esprit de bois par d'autres dissolvants, comme l'éther, l'acétone, l'acide acétique, la benzine, etc. (Deville, Berthelot). En tout cas, bien que l'acide nitrique ne semble éprouver aucune altération, sa présence est nécessaire, car si on le supprime, on n'obtient plus qu'un rendement insignifiant.

La terpine se présente sous forme de prismes droits rhomboïdaux, volumineux, d'une limpidité parfaite (Rammelsberg), privés de pouvoir rotatoire. Sa densité est égale à 1,0994; elle fond au-dessous de 100° (List). Elle est soluble dans 200 parties d'eau environ, à la température ordinaire, dans 12 parties seulement d'eau bouillante; 100 parties d'alcool à 85° en dissolvent 14,9, à la température de 10°. Elle est également soluble, surtout à chaud, dans l'essence de térébenthine, les huiles grasses, l'éther, les essences, etc.; la plupart de ses dissolutions affectent au plus haut point le phénomène de la surfusion.

Cristallisée dans l'alcool ou dans l'eau, elle répond à la formule :

$$C^{20}H^{22}O^{4} = C^{20}H^{20}O^{4}.H^{2}O^{2}.$$

Au contact de l'acide sulfurique, elle perd son eau d'hydratation et donne un corps, $C^{20}H^{20}O^{4}$, qui fond à 105°, bout à 250°, et s'empare avidement de l'eau pour reproduire son générateur (Deville). Cette absorption d'eau est accompagnée d'une dilatation considérable (List).

Dans le vide, ou mieux à 100°, elle perd également son eau de cristallisation. Récemment fondue, elle éprouve le phénomène de la surfusion, elle reste molle, filante; mais au bout de quelque temps, elle reprend l'aspect d'une masse cristalline, rayonnée. Chauffée davantage, elle distille sans altération, au voisinage de 250°.

Le brome n'agit bien sur elle que si on élève un peu la température; vers 50°, par exemple, il y a séparation d'eau et formation d'un composé huileux, sans doute $C^{20}H^{16}Br^{2}$, qui perd volontiers de l'acide bromhydrique pour donner naissance à du cymène (Oppenheim).

Traitée à froid par l'acide chlorhydrique, en suspension dans l'eau ou en solution alcoolique, elle se transforme intégralement en dichlorhydrate, $C^{20}H^{16}.2HCl$, fusible à 44° (Deville).

Avec l'acide bromhydrique gazeux, elle engendre un dibromhydrate cristallisé, $C^{20}H^{16}.2HBr$, le *dibromhydrate de terpilène*, corps qui présente les mêmes caractères que le dichlorhydrate (Berthelot).

Traitée par le protochlorure de phosphore, la terpine se transforme en cristaux nacrés de dichlorhydrate, fusible à 48° :

$$C^{20}H^{16}3H^{2}O^{2} + 2PhCl^{3} = C^{20}H^{16}2HCl + 4HCl + Ph^{2}O^{6}.$$

Le protobromure et le perbromure de phosphore donnent lieu à une réaction analogue; quant au biiodure de phosphore, il fournit un diiodhydrate cristallisé, peu stable (Oppenheim).

L'acide acétique glacial et l'acide butyrique, chauffés vers 200° avec la terpine, régénèrent un carbure térébénique (Berthelot). D'après Oppenheim, en opérant à 140° seulement, au contact de l'acide acétique anhydre, on obtient un éther monoatomique, ayant pour formule, $C^{20}H^{16}(H^{2}O^{2})(C^{4}H^{4}O^{4})$; en atomes,

$$C^{10}H^{16}(H^{2}) \begin{cases} O.C^{2}H^{3}O \\ OH, \end{cases}$$

Par une distillation dans le vide, on isole cet éther des produits secondaires qui l'accompagnent. Il ne peut être distillé sans décomposition sous la pression normale, mais il passe sans altération, vers 140-150°, dans un vide de 20 millimètres. Il possède une odeur d'oranges; l'eau le dédouble en acide acétique et en carbure térébénique.

La terpine n'est pas sensiblement attaquée par les dissolutions alcalines. Dirigée en vapeurs sur de la chaux sodée, vers 400°, il y a formation d'acide térébenthilique, $C^{16}H^{10}O^{4}$, accompagné d'une petite quantité de terpinol (Personne).

D'après M. G. Bouchardat, lorsque l'on met la caoutchine, $C^{20}H^{16}$, obtenue dans la distillation sèche du caoutchouc, au contact de l'alcool et de l'acide nitrique

ordinaire, il se forme un hydrate qui est identique avec la terpine. En effet, les cristaux, ainsi obtenus, dérivent d'un prisme orthorhombique de 102°,4 ; ils fondent à 117°-120°, perdent leur eau de cristallisation, puis se subliment vers 150-160° en longues aiguilles prismatiques ; traités par l'acide chlorhydrique, ils donnent du dichlorhydrate de térébenthène, tandis qu'ils engendrent du terpinol lorsqu'on les soumet à la distillation avec de l'eau aiguisée d'acide sulfurique.

Le diisoprène, traité de la même manière, engendre également des cristaux qui sont identiques avec les précédents.

Ainsi le térébenthène, les dichlorhydrates de caoutchine et de diisoprène engendrent un seul et même corps, ce qui n'implique pas nécessairement l'identité des trois carbures générateurs (G. Bouchardat).

Toutefois, il est vraisemblable d'admettre qu'il existe plusieurs variétés de terpine, correspondant à quelques-uns des nombreux carbures de la formule $C^{20}H^{16}$. D'après Tilden, les terpènes bouillant à 176° n'engendrent pas d'hydrate.

4°

TERPINOL.

Formules { Équiv. . . . . . . $C^{40}H^{34}O^2 = (C^{20}H^{16})^2,H^2O^2$
Formules { Atom.. . . . . . . $C^{20}H^{34}O = (C^{10}H^{16})^2H^2O$.

Lorsque l'on dissout la terpine dans l'eau chaude et que l'on ajoute au soluté une très petite quantité d'acide sulfurique ou d'acide chlorhydrique, le liquide devient laiteux et prend une odeur agréable, surtout si l'on élève la température. A la distillation, en même temps que l'eau, il passe une matière huileuse qui, après rectification et dessiccation, constitue le terpinol (Wiggers, List). Non seulement les acides minéraux énergiques, mais encore beaucoup d'acides organiques, comme les acides oxalique, tartrique, citrique, benzoïque, etc., ainsi que certains sels acides, déterminent aussi cette transformation, quoique plus lentement. Le même corps prend encore naissance dans la distillation du dichlorhydrate de térébenthène avec de l'eau ou de l'alcool.

Le terpinol est un liquide incolore, d'une odeur agréable, rappelant celle des jacinthes; il est très réfringent, bout à 168°, possède une densité de 0,852.

Oxydé par un mélange de bichromate de potassium et d'acide sulfurique, il fournit de l'acide acétique. Au contact de l'acide chlorhydrique, il se transforme en dichlorhydrate, dernier corps que l'eau ramène à l'état de terpinol (List).

Des doutes ont été émis sur les résultats annoncés par List[1]. Suivant Oppenheim, le terpinol n'est pas un liquide homogène, car il est impossible d'obtenir un produit à point d'ébullition fixe et présentant une composition constante. Pour Tilden, il est surtout formé par l'hydrate $C^{20}H^{16},H^2O^2$, bouillant à 205-215° et dérivant du dichlorhydrate, fusible à 48°.

Récemment, Flavitzky a fait remarquer que la formule compliquée que l'on assigne au terpinol ne saurait être attribuée à un liquide bouillant à 168°; il lui

1. Wurtz, *Journal de Chimie et de Pharmacie*, t. XV, p. 320; 1849.

semble plus probable que ce corps n'est autre chose qu'un mélange d'un carbure $C^{20}H^{16}$ avec un hydrate $C^{20}H^{18}O^{2}$, dérivé de la terpine, comme la pinacoline donne de la pinacone, par exemple. Pour vérifier cette conjecture, il a fait réagir sur de la terpine de l'acide sulfurique dilué au 1/10; il a ensuite isolé, vers 180°, un liquide ayant la composition suivante :

$$3C^{20}H^{16}+C^{20}H^{18}O^{2}.$$

La détermination de la densité de vapeur a été trouvée égale à 4,94, alors que la théorie indique pour un tel mélange 4,87. Par conséquent, suivant l'auteur, le produit de la déshydratation du dihydrate d'essence de térébenthine n'est autre chose qu'un terpène, associé à un monohydrate, $C^{20}H^{18}O^{2}$, dernier corps auquel il conviendrait de conserver le nom de *terpinol*.

5°

TRIHYDRATE DE TÉRÉBENTHÈNE.

Formules { Équiv. . . . . . . $C^{20}H^{16}3H^{2}O^{2}$
Atom. . . . . . . $C^{10}H^{16}3H^{2}O$.

Un corps répondant à cette formule a été signalé autrefois par Bonastre dans la distillation avec l'eau de l'*Ocymum basilicum*. L'huile essentielle, obtenue dans cette circonstance, laisse déposer des cristaux incolores, peu solubles dans l'eau froide et dans l'éther, assez solubles dans l'alcool et dans l'eau bouillante, ainsi que dans l'ammoniaque, les acides acétique et azotique[1]. L'analyse de ces cristaux a été faite par Dumas et Péligot, qui ont trouvé :

Carbone.	63,8
Hydrogène	11,5

chiffres qui conduisent à la formule $C^{20}H^{16},3H^{2}O^{2}$.

Les mêmes résultats ont été obtenus avec les cristaux qui se déposent parfois dans une essence retirée du petit cardamome[2]. Ce sujet réclame de nouvelles recherches.

ACTION DES HYDRACIDES SUR LE TÉRÉBENTHÈNE

D'après M. Berthelot, l'acide chlorhydrique s'unit directement avec le térébenthène pour former plusieurs composés, suivant les conditions de l'expérience :

1° *Un monochlorhydrate cristallisé* . . . . . . $C^{20}H^{16}HCl$;
2° — *liquide* . . . . $C^{20}H^{16}HCl$;
3° *Un dichlorhydrate cristallisé*. . . . . $C^{20}H^{16}2HCl$;
4° *Les deux composés* qui résultent de l'union du dichlorhydrate avec les deux dichlorhydrates :

$$2C^{20}H^{16}HCl + C^{20}H^{16}HCl = 3C^{20}H^{16}.4HCl.$$

1. *Journal de Pharmacie et de Chimie*, t. XVII, p. 646; 1831.
2. *Annales de Physique et de Chimie*, t. LVII, p. 354; 1834.

1°

MONOCHLORHYDRATE SOLIDE DE TÉRÉBENTHÈNE.

Formules { Équiv. . . . . . . $C^{20}H^{16}HCl$
Atom. . . . . . . $C^{10}H^{16}HCl$.

Syn. : *Camphre artificiel.*

Il a été découvert par Kindt, en 1804, et décrit sous le nom de *camphre artificiel;* on lui a aussi donné le nom de *chlorhydrate de camphène;* mais cette dénomination doit être réservée aux dérivés chlorhydriques des camphènes, carbures cristallisables, isomères avec le térébenthène.

Deux monochlorhydrates se forment simultanément lorsque l'on dirige un courant de gaz chlorhydrique dans l'essence de térébenthine : après quelques heures d'action, le mélange se prend en une masse cristalline, imprégnée d'un produit liquide, solide et liquide ayant la même composition et doués tous deux du pouvoir rotatoire. Il se fait à la fois du mono et du dichlorhydrate, lorsque l'on dirige un courant gazeux dans un mélange d'essence de térébenthine et d'éther anhydre (Flavitzky).

Le rapport qui existe entre les deux monochlorhydrates isomériques varie avec la température. D'après M. Berthelot, on observe les phénomènes suivants :

A basse température, vers — 30°, le mélange ne se solidifie pas, bien qu'il se forme une petite quantité du composé solide ;

2° A zéro, on obtient un composé liquide qui ne tarde pas à cristalliser et qui renferme alors la moitié environ de son poids de camphre artificiel ;

3° A 35°, la réaction reste sensiblement la même, à cela près que la proportion de camphre artificiel s'élève à 67 pour 100.

4° A 60° et au-dessous, il ne se forme plus guère que l'isomère liquide.

Ainsi, les proportions relatives des deux isomères varient avec la température : le composé solide augmente depuis — 30° jusqu'à + 35°, puis diminue graduellement; sa formation paraît tout à fait nulle au voisinage de 100°.

Ces faits semblent démontrer l'influence modificatrice exercée sur l'essence par l'acide chlorhydrique au moment de la combinaison, influence qui tend à devenir prépondérante vers 60°, au point de s'opposer à la production du dérivé normal, le camphre artificiel.

Quoi qu'il en soit, le chlorhydrate solide, formé à la température ordinaire, est comprimé dans du papier buvard, afin de le débarrasser en majeure partie des liquides qui l'accompagnent ; on le fait ensuite cristalliser dans l'alcool ou dans l'éther. Comme il est relativement stable, on peut aussi, pour le purifier, le sublimer à basse température.

A l'état de pureté, le monochlorhydrate solide de térébenthène se présente sous la forme de beaux cristaux incolores, mous comme de la cire, ayant une odeur camphrée. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique glacial. Il dévie à gauche de — 23°,9, alors que son générateur dévie de — 42,3.

Il fond à 125° (Tilden) ; à 131°, dans une atmosphère d'acide chlorhydrique qui

s'oppose à toute dissociation (Riban). Il bout à 208-210°, en dégageant des vapeurs d'acide chlorhydrique.

L'acide chlorhydrique ne le transforme pas en dichlorhydrate, soit que l'on opère avec l'acide gazeux, soit que l'on prenne pour intermédiaire un dissolvant.

Il résiste énergiquement à l'action de l'acide nitrique fumant, propriété qui permet de l'isoler de son isomère liquide ; lorsque l'on opère dans une cornue, il se sublime dans le col et dans le récipient (Deville). Cependant, par une action prolongée, il perd de l'acide chlorhydrique, engendre une poudre blanche, sans doute de l'acide téréphtalique.

L'acide sulfurique n'agit pas à froid ; à chaud, la masse se charbonne et il se dégage de l'acide sulfureux.

L'eau, à la température de 200°, le saponifie ; elle le dédouble en acide chlorhydrique et en térébène.

Chauffé avec du savon ou du benzoate de sodium, il donne du camphène. Il en est de même lorsqu'on le distille avec précaution sur de l'oxyde de mercure, mais il est alors accompagné d'un liquide qui n'est pas du térébène (de Montgolfier) ; ou encore, lorsqu'on fait passer des vapeurs sur de la chaux incandescente. Dans ce dernier cas, il y a formations de produits polymériques, $C^{30}H^{24}$ et $C^{40}H^{32}$.

Le chlore, suivant Deville, attaque lentement le camphre artificiel et finit par le transformer en un dérivé tétrachloré,

$$C^{20}H^{12}Cl^4,HCl,$$

qui perd lentement à l'air de l'acide chlorhydrique et se change finalement en un corps solide cristallisé, $C^{20}H^{12}Cl^4$.

Lorsqu'on le chauffe dans une cornue tubulée et que l'on ajoute peu à peu 12 pour 100 de sodium, la réaction s'effectue bientôt avec une grande énergie. A la distillation, on sépare un corps cristallisé, qui n'est autre chose que du camphène inactif, mélangé à un hydrure de camphène cristallisé, $C^{20}H^{18}$:

$$2C^{20}H^{16}HCl + Na^2 = 2NaCl + C^{20}H^{16} + C^{20}H^{18}.$$

Pour effectuer la séparation de ces deux corps, on dissout le mélange dans du cymène et on traite le soluté par l'acide sulfurique concentré ; on précipite par l'eau, on lave la couche surnageante et on la soumet à la distillation, de manière à recueillir ce qui passe jusqu'à 250°, le résidu étant constitué par des carbures polymérisés. L'acide sulfurique fumant laisse l'hydrure indissous ; celui-ci est lavé à l'eau, purifié par compression, distillé et sublimé.

La potasse alcoolique réagit sur le camphre artificiel vers 180° ; elle enlève de l'acide chlorhydrique, d'où résulte du camphène actif pur (Riban) :

$$C^{20}H^{16}HCl + KHO^2 = KCl + H^2O^2 + C^{20}H^{16}.$$

A 150°, en présence de l'aniline, il y a formation de camphène inactif ; toutefois, ce dernier retient avec opiniâtreté du chlore qu'il est difficile d'éliminer complètement. La rosaniline n'a pas d'action, même à 200° et en présence de l'alcool employé comme dissolvant (Lauth, Oppenheim).

Le camphre artificiel a une application industrielle : chauffé avec de la rosaniline et de l'alcool méthylique, il fournit une matière colorante violette.

MONOCHLORHYDRATE LIQUIDE DE TÉRÉBENTHÈNE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{20}H^{16},HCl$.
Atom. . . . . $C^{10}H^{16},HCl$.

La formation du monochlorhydrate solide est accompagnée d'une certaine quantité d'un isomère liquide dont la proportion augmente graduellement sous l'influence de la température.

Les cristaux étant séparés, on refroidit le liquide vers — 15°, ce qui sépare encore une quantité très notable de monochlorhydrate solide; mais la séparation absolue ne peut être obtenue par le moyen. En outre, il reste en dissolution une petite quantité de dichlorhydrate (Riban).

C'est un liquide huileux, d'une densité de 1,017, déviant de — 19° le plan de polarisation de la lumière polarisée, pour une longueur de 100 millimètres (Capitaine et Soubeiran).

D'après Deville, son pouvoir rotatoire est nul, celui que l'on observe étant dû à la présence de l'isomère solide. Toutefois, M. Berthelot fait observer que le pouvoir rotatoire du chlorhydrate liquide qu'il a eu entre les mains était de — 28°, supérieur par conséquent de 4° à celui du monochlorhydrate solide de térébenthène.

Le monochlorhydrate liquide est saponifié par l'eau à 100°, avec mise en liberté d'acide chlorhydrique (Riban).

L'existence de ce corps a été mise en doute par Flavitzky. D'après Tilden, c'est un mélange de dichlorhydrate, de cymène et de camphre artificiel, dernier corps que l'on peut isoler par l'acide nitrique fumant.

Quoi qu'il en soit, lorsqu'on attaque ce liquide brut, purifié autant que possible, par le sodium, il passe à la distillation, entre 155-180°, un mélange qui renferme une petite quantité d'un térébenthène liquide, bouillant à 173°, et de l'hydrure de camphène, $C^{20}H^{18}$.

L'essence suédoise donne avec l'acide chlorhydrique un *monochlorhydrate d'australène*, qui bout à 157°, fond à 131° et dont le pouvoir rotatoire est égal à + 29°,8. L'eau, même à l'ébullition, ne le décompose pas et il est à peine modifié par une dissolution alcoolique de potasse caustique.

DICHLORHYDRATE DE TÉRÉBENTHÈNE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{20}H^{16}2HCl$
Atom. . . . . $C^{10}H^{16}2HCl$.

Syn. : *Dichlorhydrate de terpilène.*

Le térébenthène peut absorber deux molécules d'acide chlorhydrique, comme l'essence de citron, la limite de saturation étant atteinte du premier coup.

Fait-on réagir directement le gaz sur le térébenthène, c'est le monochlorhydrate qui prend naissance; se sert-on d'un dissolvant neutre, l'essence se partage en deux chlorhydrates, un tiers absorbant jusqu'à deux équivalents d'acide. Enfin, lorsque

la saturation s'effectue lentement, au moyen d'une solution aqueuse concentrée d'acide chlorhydrique, solution qui ne dissout sensiblement ni le carbure, ni ses chlorhydrates, on observe surtout la production du composé diatomique. Cette transformation s'effectue d'ailleurs directement, et non pas par l'intermédiaire d'un monochlorhydrate, car celui-ci, une fois formé, n'est pas susceptible d'absorber un autre équivalent d'acide. En effet, que l'on abandonne pendant plusieurs mois le camphre artificiel ou son isomère au contact d'une semblable dissolution, il n'éprouve aucune altération, soit dans sa composition, soit dans la valeur de son pouvoir rotatoire (Berthelot).

Pour obtenir le dichlorhydrate, M. Berthelot conseille la marche suivante : on dépose à la surface d'une solution d'acide chlorhydrique, saturée à froid, une couche d'essence de térébenthine de quelques millimètres d'épaisseur, et on abandonne le tout à lui-même dans un flacon fermé. Au bout d'un mois environ, l'essence est remplie de cristaux minces, nacrés, fusibles à 44°, identiques avec le dichlorhydrate qui se forme si aisément, dans les mêmes conditions, avec l'essence de citron.

Le liquide qui baigne ces cristaux fournit une nouvelle quantité de produit, lorsqu'on l'abandonne à l'air libre dans une capsule.

On peut aussi dissoudre le térébenthène dans de l'alcool, de l'éther, de l'acide acétique, et saturer le soluté par un courant gazeux d'acide chlorhydrique. Par une affusion d'eau, il se sépare un liquide qui, à l'évaporation spontanée, dépose bientôt des cristaux dont la proportion augmente à mesure que le dissolvant diminue. Au bout de 8 à 10 jours, le dichlorhydrate reste seul dans la capsule (Berthelot). Avec l'alcool, il ne se forme que du dichlorhydrate (Flavitzky) ; il en est de même dans l'éther avec du térébenthène bouillant à 176° et au-dessus (Tilden).

D'après M. Berthelot, le liquide précipité par l'eau peut être considéré comme une combinaison instable de mono et de dichlorhydrate : avec l'acide acétique, le monochlorhydrate est sous sa modification solide, comme on peut s'en assurer au moyen de l'acide azotique fumant, tandis qu'il est sous la modification liquide, si l'on opère avec l'alcool ou l'éther.

Au contact du gaz chlorhydrique ou de l'acide chlorhydrique fumant, l'hydrate de térébène forme également du dichlorhydrate, fusible à 44° (Deville, List). Le protochlorure et le perchlorure de phosphore amènent la même transformation, le produit obtenu dans ce cas fondant à 48° (Oppenheim). Enfin, l'isotérébenthène, en solution éthérée, donne un dichlorhydrate fusible à 49° (Riban).]

Bien que tous ces dichlorhydrates aient des propriétés physiques et chimiques très rapprochées, sinon identiques, il est vraisemblable d'admettre que certains d'entre eux sont isomériques.

Le dichlorhydrate de térébenthène est sous forme de cristaux blancs, nacrés, insolubles dans l'eau, solubles dans l'éther et l'alcool, surtout à chaud; ses dissolutions sont dépourvues de pouvoir rotatoire.

Il fond à 44° (Deville), à 48° (Tilden), 49°,5 (Riban). Il se sublime assez facilement et peut être distillé sans décomposition. Toutefois, sous l'influence d'une chaleur prolongée, il tend à se décomposer en acide chlorhydrique, terpilène et produits polymériques.

Chauffé avec 10 p. d'eau, il se dédouble en acide chlorhydrique, terpilène et

hydrate de térébène; bouilli avec de l'alcool aiguisé d'acide chlorhydrique, il se transforme partiellement en hydrate. On admet que la potasse alcoolique le change en terpinol ; la potasse aqueuse est sans action, même à l'ébullition.

Le potassium lui enlève son chlore et le transforme en un carbure térébénique (Deville), $C^{20}H^{16}$, carbure qui a été reproduit par M. Berthelot au moyen du sodium; il y a en outre production de polymères et d'hydrure de terpilène (de Montgolfier).

Distillé sur de la chaux, il fournit un carbure à odeur citronnée. Chauffé avec de l'alcool iodé, on obtient deux dérivés éthylés (Tilden) :

$$C^{20}H^{17}Cl(C^4H^6O^2), C^{20}H^{16}(C^4H^6O^2)^2.$$

Il jouit de la singulière propriété de s'unir, dès la température ordinaire, et en les liquéfiant, avec plusieurs corps cristallisés : avec le camphre artificiel (Berthelot); avec le camphre, les divers camphènes, les camphres mono et dichlorés, le chlorure de camphène et le camphène monochloré, l'hydrure de camphène cristallisé (de Montgolfier). En effet, met-on un fragment de ces corps au contact d'une égale quantité de dichlorhydrate, le tout se liquéfie bientôt et il se forme un liquide d'une odeur particulière, sorte de composé peu stable, puisque le dichlorhydrate finit ordinairement par rester seul et à l'état sec au bout de quelque temps d'exposition à l'air. Les camphres de menthe et de patchouli exercent une action analogue, mais moins nette.

Au contraire, le bornéol, le camphre monobromé ordinaire, le camphre dibromé, la terpine, etc., ne donnent lieu à aucune réaction, ce qui semble indiquer que cette dernière n'est pas nécessairement en rapport avec la composition des corps réagissants.

Additionné d'une petite quantité d'une solution concentrée de perchlorure de fer, le dichlorhydrate de térébenthène, dès que l'on chauffe modérément, produit une belle coloration rose qui passe au rouge violacé, et, finalement, au bleu. Cette réaction, qui est très sensible, est caractéristique (Riban).

MONOBROMHYDRATE DE TÉRÉBENTHÈNE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{20}H^{16}HBr$
{ Atom. . . . . $C^{10}H^{16}HBr$.

Il s'obtient en faisant passer lentement un courant d'acide bromhydrique dans du térébenthène. On l'isole en refroidissant le liquide au-dessous de zéro et en faisant cristalliser dans l'éther le produit solide qui se dépose.

Il rappelle par son aspect le monochlorhydrate. Il fond à 80° (Papasogli). Sa dissolution alcoolique, qui rougit à l'air, dévie à gauche le plan de polarisation de la lumière polarisée :

$$[\alpha]j = -22°,8.$$

D'après M. Berthelot, lorsqu'on l'attaque à 180°, en tubes scellés, par de la potasse alcoolique, il y a formation d'éther éthylique et d'un mélange liquide, qui paraît être constitué par les deux corps $C^{20}H^{16}(H^2O^2), C^{20}H^{16}(C^4H^6O^2)$. Il se comporte

donc autrement que le dichlorhydrate, qui fournit du camphène dans les mêmes circonstances.

DIBROMHYDRATE DE TÉRÉBENTHÈNE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{20}H^{16}\,2HBr$
{ Atom. . . . . $C^{10}H^{16}\,2HBr$.

Il ne paraît pas susceptible d'être isolé, à l'état de pureté, en partant du térébenthène et de l'acide bromhydrique.

Oppenheim, ayant saturé au moyen de ce gaz une solution acétique de carbure, a obtenu un mélange liquide de deux bromhydrates, ne fournissant pas de cristaux à l'évaporation spontanée. Il conseille de faire réagir sur la terpine du protobromure et du perbromure de phosphore. On arrive au même résultat en remplaçant ces bromures par l'acide bromhydrique (Berthelot).

Le dibromhydrate solide fond vers 42°. L'acétate d'argent réagit vivement sur lui et le transforme en terpinol (Oppenheim); l'acétate de potassium lui enlève son acide bromhydrique, le ramène à l'état de carbure térébénique, d'hydrate térébénique, etc.

MONOIODHYDRATE DE TÉRÉBENTHÈNE.

Formules { Équiv.. . . . . $C^{20}H^{16}HI$
{ Atom.. . . . . $C^{10}H^{16}HI$.

Corps peu connu, qui prend naissance lorsque l'on sature le térébenthène par un courant de gaz iodhydrique (Deville).

On obtient de la sorte un liquide rouge, très dense, fumant à l'air, que l'on débarrasse de l'acide libre et de l'eau qu'il contient, au moyen de la craie et du chlorure de calcium. Après un traitement par le mercure ou une dissolution étendue de potasse, il reste un liquide incolore, d'une odeur camphrée, ayant pour densité 1,084 à 21°; il dévie à gauche le plan de polarisation de la lumière polarisée.

Il est d'ailleurs très altérable, car il rougit rapidement à l'air et se décompose aisément sous l'influence de la chaleur.

DIIODHYDRATE DE TÉRÉBENTHÈNE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{20}H^{16}2HI$
{ Atom. . . . . $C^{10}H^{16}2HI$.

Il se forme, en même temps que le corps précédent, lorsqu'on fait passer jusqu'à refus le courant d'hydracide dans l'hydrocarbure; mais on ne peut guère l'isoler, car le mélange ne dépose pas de cristaux lorsqu'on le soumet à l'action d'un mélange réfrigérant. On le rencontre parmi les produits qui résultent de la réaction de l'iodure de phosphore sur la terpine (Oppenheim).

Il cristallise dans l'éther en prismes hexagonaux, fusibles vers 48°. Il est très instable et noircit rapidement à l'air.

ISOMÈRES DU TÉRÉBENTHÈNE.

Le térébenthène possède une multitude d'isomères que l'on rencontre dans la plupart des essences naturelles, associés avec divers principes oxygénés.

Tous ces carbures, qui répondent à la formule $C^{20}H^{16}$, diffèrent entre eux par leurs propriétés organoleptiques, leur pouvoir rotatoire, leur capacité de saturation, leur inégale oxydabilité, leur point d'ébullition, etc. Quelques-uns ont été préparés artificiellement. Toutefois, beaucoup d'entre eux sont imparfaitement connus.

Les uns ont un point d'ébullition voisin de 160° : essences de *Géranium*, d'*Athamanta*, de *Calamus aromaticus*, d'*Origanum vulgare;* les autres se volatilisent entre 172° et 180° : essence de *cajeput*, de *citron*, de *bergamote*, de *Laurus camphora*, de *Dribalanops camphora*, de *Citrus aurantium*, de *Pinus picea*, etc.

Souvent dans la même essence naturelle, on trouve plusieurs hydrocarbures isomériques ou même polymériques. C'est ainsi, pour citer un exemple, que l'essence suisse du *Pinus pumilio* contient :

1° Un térébenthène, $C^{20}H^{16}$, bouillant entre 150° et 160°, ayant pour densité 0,871 à 17°,5, déviant à gauche, comme le térébenthène de l'essence française ;

2° Un isomère du précédent, bouillant à 171-176°, ayant pour densité 0,8598 à 17°,5, probablement identique avec celui de l'essence de pin sylvestre ;

3° Un sesquitérébenthène, $C^{30}H^{24}$, doué d'une odeur agréable, pouvant être distillé au voisinage de 250°, dans un courant de vapeur d'eau; enfin, facilement oxydable à l'air.

4° Un polymère $(C^{20}H^{16})^n$, huile épaissie, presque solide, ne pouvant distiller sans décomposition, même dans un courant de vapeur d'eau.

I

ISOTÉRÉBENTHÈNE.

Existe sous deux formes isomériques α et β.

1° *α-isotérébenthène.*

Il a été préparé par M. Berthelot en chauffant l'essence dextrogyre anglaise et en soumettant à la distillation fractionnée le produit de la réaction, de manière à recueillir ce qui passe à 176-178°.

Liquide mobile, incolore, réfractant fortement la lumière, ayant une odeur citronnée. Sa densité à 22° est égale à 0,8432. Son pouvoir rotatoire est de — 10° environ; mais cette dernière donnée change avec la durée et l'intensité de la chauffe. Au contact de l'alcool et de l'acide nitrique, il engendre un hydrate dont la forme est sensiblement la même que celle de l'hydrate de térébenthène. Avec le gaz chlorhydrique, il donne un composé liquide peu stable, résultant de l'union d'un dichlorhydrate et d'un monochlorhydrate, ce dernier pouvant être isolé par l'acide nitrique.

Ce monochlorhydrate, ainsi préparé, est lévogyre, comme son générateur, son pouvoir rotatoire étant de $-11°,2$; avec l'acide chlorhydrique concentré, il y a production d'un dichlorhydrate.

Au point de vue de ses réactions, cet hydrocarbure paraît donc se comporter comme un corps intermédiaire entre le térébenthène et l'essence de citron. Son pouvoir rotatoire est altéré par plusieurs agents, notamment par ceux qui modifient le térébenthène (Berthelot).

2° β-*isotérébenthène.* — Lorsqu'on chauffe l'essence de térébenthine française, on obtient un isomère dont le pouvoir rotatoire pour la lumière du sodium est de $-9°,3$. Dans cette opération, il ne faut pas dépasser la température de 300° : au-dessous, il reste du térébenthène inaltéré ; au delà, il y a production de cymène (Riban). On isole le produit par distillation fractionnée, à l'abri du contact de l'air.

C'est un liquide incolore mobile, ayant une odeur d'oranges, bouillant à 175°. Son pouvoir rotatoire pour la raie D a pour valeur

$$[\alpha]_D = -9°,17 ; -9,72.$$

Il est donc de même sens et sensiblement égal à celui de l'essence α.

Sa densité à zéro est de 0,8586 ; aux diverses températures, elle est exprimée par l'équation suivante :

$$Dt = 0,8586 - 0,000769\,t - 0,000000\,2375\,t^2,$$

formule qui fournit des chiffres inférieurs à ceux qui correspondent au térébenthène et au térébène. On a pour l'indice de réfraction, rapporté à la raie D :

$$Nj = 1,4709 \ (t = +25°).$$

Dissous dans du sulfure de carbone, il ne dégage pas d'acide bromhydrique par l'addition du brome, si l'on opère à basse température ; il se forme un composé d'addition,

$$C^{20}H^{16}Br^2,$$

qui fournit aisément un cymène bouillant à 177°. Ainsi, malgré la perte de deux équivalents d'hydrogène, le point d'ébullition n'éprouve aucune variation notable.

Un courant d'acide chlorhydrique gazeux détermine la formation d'un monochlorhydrate liquide, souillé d'un peu de dichlorhydrate, que l'on sépare par distillations fractionnées.

Le *monochlorhydrate liquide de térébenthène* est un liquide incolore, d'une odeur douce, non camphrée, laissant dans la bouche un arrière-goût sucré. Il bout sans altération vers 110°, sous une pression de $0^m,02$; distillé sous pression normale, il passe au voisinage de 210°, mais en dégageant des vapeurs d'acide chlorhydrique. Sa densité à zéro est égale à 0,9927 ; son pouvoir rotatoire, pour la raie D, de 0,47 ; son indice de réfraction à 21°, de 1,4806.

En solution éthérique, sursaturé par l'acide chlorhydrique, il se transforme en dichlorhydrate solide, contenant un monochlorhydrate qui, une fois formé, ne peut plus fixer une autre molécule d'acide.

Chauffé avec de la potasse alcoolique, il perd son acide chlorhydrique et reproduit son régénérateur (Riban).

Le *dichlorhydrate*-β se dépose de sa solution éthérée, par évaporation spontanée, en belles lames nacrées, fusibles à 49°,5, comme celles du dichlorhydrate de térébenthène.

Il n'est pas attaqué par la potasse aqueuse ; une solution alcoolique, aiguisée d'acide chlorhydrique, le transforme en terpinol. Il se liquéfie au contact des monochlorhydrates de térébenthène, de térébène, de camphène actif et inactif, de l'éther chlorhydrique du bornéol (Riban).

D'après G. Bouchardat, lorsqu'on chauffe l'isoprène à 180°, en tubes scellés, il se forme un isotérébenthène, dénué de tout pouvoir rotatoire, doué d'une odeur citronnée, bouillant à 176-181°, ayant pour densité à zéro 0,866. Cet isomère engendre avec l'acide chlorhydrique, soit un dichlorhydrate liquide, soit un dichlorhydrate solide fusible à 49°,5.

Ce dérivé artificiel ne diffère donc du β-térébenthène que par le pouvoir rotatoire.

En chauffant avec de l'anhydrite acétique l'hydrate gauche de térébenthène, Flavitzky a retiré des produits de la réaction un carbure lévogyre qu'il désigne sous le nom d'isotérébenthène gauche.

L'*isothérébenthène gauche* est lévogyre.

$$\alpha_D = -61°.$$

Il bout au-dessus de 175°. Il se transforme en dichlorhydrate sous l'influence de l'acide chlorhydrique, ce dichlorhydrate résultant d'une hydratation accompagnée d'une isomérisation de la substance primitive.

En s'appuyant sur ses propriétés, l'isotérébenthène gauche vient se placer à côté du térébenthène gauche de l'essence d'élémi, qui peut être considéré comme le symétrique optique du térébenthène droit de l'essence de citron (Deville).

Flavitzky admet que les isotérébenthènes, dérivés des essences de terébenthine, sont identiques avec la plupart des nombreux térébenthènes naturels, dont les types sont les térébenthènes des essences d'élémi et de citron ; il pense que les isotérébenthènes dérivent également des térébenthènes des essences naturelles, au moyen d'une hydratation suivie d'une déshydratation.

II

AUSTRALÈNE.

La térébenthine du *Pinus australis*, soumise à la distillation dans le vide, après saturation des acides résineux et addition d'un carbonate alcalin, fournit un carbure défini, l'australène.

L'australène est un liquide qui bout à 161°, c'est-à-dire à une température de 4 à 5° au-dessus du térébenthène. Sa densité est la même que celle de ce dernier corps, soit 0,864 ; il possède sensiblement la même odeur, mais son pouvoir rotatoire est dextrogyre et de $+21°,5$.

Quant à ses propriétés chimiques, elles sont semblables en tout point à celles du térébenthène. Il fournit, par exemple, avec l'acide chlorhydrique :

1° Un *monochlorhydrate cristallisé*, ayant une odeur camphrée,

$$C^{20}H^{16}HCl\,;$$

2° Un liquide répondant à la même formule ;

3° Un dichlorhydrate cristallisé,

$$C^{20}H^{16}2HCl\,;$$

4° Deux combinaisons formées par l'union du dichlorhydrate avec chacun des deux monochlorhydrates.

Tous ces dérivés se forment d'ailleurs dans les mêmes circonstances que ceux du térébenthène, ce qui dispense d'insister sur leur préparation.

Toutefois, malgré l'analogie si grande qui existe entre ces deux corps, australène et térébenthène, leur isomérie n'est pas d'ordre purement physique, car elle persiste dans les combinaisons.

C'est ainsi que le monochlorhydrate d'australène dévie à droite de $+12°$ et peut régénérer un carbure dextrogyre, lorsque l'on évite l'emploi des réactifs violents, par exemple, lorsque l'on enlève l'acide chlorhydrique au moyen du stéarate de soude sec, à une température de 200-220°.

III

CITRÈNE.

L'essence de citron se retire de l'écorce du *Citrus limonum* (Risso), soit par distillation, soit par expression sur des éponges, dernier procédé que l'on applique exclusivement en Sicile et en Calabre.

Elle a été étudiée par plusieurs chimistes : de Saussure, Blanchet et Sell, Capitaine et Soubeiran, Dumas, Regnault, Berthelot, Kannonikoff, etc.

De Saussure a reconnu le premier qu'elle n'est pas homogène et qu'elle absorbe environ deux fois plus d'acide chlorhydrique que l'essence de térébenthine, pour former un composé cristallisé fusible vers 41°, alors que le camphre artificiel n'entre pas encore en fusion à la température d'ébullition de l'eau [1].

Boissenot fit ensuite remarquer qu'en abandonnant longtemps à elle-même l'essence de citron, elle finit par s'épaissir, s'acidifier et déposer des cristaux fusibles à 43-45° [2].

En 1834, Blanchet et Sell ont confirmé les faits avancés par de Saussure. D'après eux, l'essence est formée de deux carbures d'hydrogène, l'un bouillant à 166°, l'autre à 174° ; en outre, elle donne avec l'acide chlorhydrique un composé dans lequel l'hydracide entre pour une quantité justement double de celle qui existe dans le camphre artificiel. Ils ajoutent que l'on peut obtenir avec l'hydracide une autre combinaison, liquide, décomposable par l'alcool.

A la même époque, l'analyse rigoureuse du chlorhydrate solide a été faite par M. Dumas, qui a proposé le nom de *citrène* pour distinguer le carbure générateur de ses isomères :

« Le camphre de citron est formé d'un volume d'acide chlorhydrique uni à un volume d'hydrogène bicarboné, lequel contient 5 volumes de carbone pour 4 volumes

1. *Journal de Pharmacie et des Sciences nécessaires*, t. VI, p. 452 ; 1820.
2. Même recueil, t. XV, p. 324 ; 1829.
3. Même recueil, t. XX, p. 237 ; 1834.

d'hydrogène. Il y a donc moitié moins de carbone et d'hydrogène pour la même quantité d'acide chlorhydrique que dans le camphre artificiel[1] ».

Le citrène bout à 174°,8 (Regnault), à 177° (Kamonikoff) ; sa densité est de 0,8514 à 15° (Berthelot), de 0,8596 à zéro. Il dévie fortement à droite :

$$[\alpha]_D = +109°,52.$$

On peut le chauffer jusqu'à 200°, sans altérer son point d'ébullition, mais son pouvoir rotatoire tend à diminuer sous l'influence de la chaleur (Regnault).

En présence de l'alcool et de l'acide nitrique, il se comporte comme l'essence de térébenthine et fournit un hydrate cristallisé. L'anhydrite phosphorique le transforme en térébène et en colophène (H. Deville). Il se comporte vis-à-vis des oxydants, l'acide chromique par exemple, comme le térébenthène. Avec le brome, il engendre un bromure, qui se transforme en cymène sous l'influence de la chaleur seule, ou mieux avec l'aniline (Oppenheim).

D'après Tilden, le citrène est accompagné dans l'essence naturelle d'une petite quantité des corps suivants : un térébenthène identique avec celui de l'essence de térébenthine, du cymène, une huile bouillant au-dessus de 200°, un polytérébenthène.

Lorsque l'on dirige un courant d'acide chlorhydrique dans l'essence de citron simplement rectifiée, il se forme surtout un dichlorhydrate cristallisé, corps que l'on peut aussi se procurer en partant de l'hydrate correspondant. Chauffé avec de la chaux ou avec de la baryte (Dumas), ce dérivé perd tout son acide chlorhydrique, d'où résulte un térébenthène bouillant vers 165° (Capitaine et Soubeiran).

La plupart des *Aurantiacées* renferment des huiles essentielles analogues à l'essence de citron.

D'après Gladstone, les feuilles du *Citrus limonum* donnent à la distillation un carbure qui bout à 166-168°, dont la densité à 19°,5 est de 0,8549.

L'oranger amer ou Bigaradier, *Citrus vulgaris* (Risso), contient un térébenthène qui distille à 178°, ayant pour densité 0,852 à 10°, déviant fortement à droite ; enfin, donnant avec l'acide chlorhydrique un dichlorhydrate $C^{20}H^{16}2HCl$ (de Luca).

L'essence du *Citrus lumia*, retirée par expression des écorces du fruit, est surtout formée d'un carbure qui bout à 180°, dont la densité, à la température de 18°, est égale à 0,853. Il est peu soluble dans l'alcool, très soluble dans l'éther et le sulfure de carbone. Avec l'alcool et l'acide acétique il engendre un hydrate cristallisé ; avec l'acide chlorhydrique, un dichlorhydrate (de Luca). Il dévie à droite de +37° pour la teinte de passage (Buignet).

L'*essence de mandarine* présente des caractères analogues, à cela près que la déviation est de 111°,5 pour la teinte de passage (de Luca).

L'*essence de limette*, retirée du fruit du *Citrus limetta*, distille à 176° (Wright). En l'oxydant par l'acide chromique, Köhl a obtenu des acides formique, acétique et limettique (téréphtalique ?).

L'*essence de Portugal* se prépare avec les écorces d'oranges (*oleum naphtæ*), les fleurs fraîches (*néroli*), avec les fleurs d'oranger (*essence de petit-grain*).

1. *Annales de Physique et de Chimie*, t. LII, p. 407 ; 1833.

Elle renferme une huile oxygénée fluorescente et un hydrocarbure bouillant à 173° (Gladstone).

D'après Fluckiger, l'essence de néroli distille en grande partie à 185°, puis le point d'ébullition s'élève et il reste dans la cornue du camphre de néroli, corps cristallin, neutre, fusible à 55° (Boullay).

IV

AUTRES CARBURES $C^{20}H^{16}$ CONTENUS DANS LES VÉGÉTAUX.

Ils sont très nombreux, mais la plupart d'entre eux sont imparfaitement connus, ce qui tient à ce qu'il est difficile de les isoler à l'état de pureté parfaite. Voici quelques-uns de ceux qui ont été étudiés.

ESSENCE D'ÉLÉMI.

Obtenue en distillant avec de l'eau la résine élémi. Elle bout à 166° (Stenhouse), à 174° (Deville); sa densité à 24° est de 0,852 (S), de 0,849 à 11° (D).

Elle dévie fortement à gauche le plan de polarisation de la lumière polarisée et donne avec l'acide chlorhydrique un dichlorhydrate inactif (Deville).

ESSENCE DE GALBANUM.

Se prépare en distillant avec de l'eau la résine du *Ferula galbanifera.*

Liquide incolore, bouillant à 160-165°, ayant l'odeur de la résine. Il dévie à droite, ne semble pas susceptible de former un hydrate, donne avec l'acide chlorhydrique un monochlorhydrate cristallisé.

ESSENCE DE GOMMART.

Se retire par distillation de la résine d'une térébinthacée, le *Bursera gummifera*, L.

Elle se rapproche de l'essence de térébenthine par son odeur, du citrène par sa capacité de saturation ; son dichlorhydrate cristallise en aiguilles soyeuses.

ESSENCE DU PINUS PUMILIO.

Cette essence brute possède une odeur balsamique agréable, bout à 152°; sa densité à 17° est de 0,893. Après distillation sur du sodium, elle se volatilise à 161° et sa densité descend à 0,875.

Elle est lévogyre et donne avec l'acide chlorhydrique un monochlorhydrate liquide (Buchner).

ESSENCE DE MUSCADES.

L'essence retirée des fleurs du *Myristica officinalis*, L., contient un térébenthène

bouillant à 160°, ayant pour densité 0,8529 à 17°,5, fournissant avec l'acide chlorhydrique un monochlorhydrate cristallisé (Schacht).

L'huile de noix muscade est surtout constituée par un térébenthène bouillant à 163-164°, ayant pour densité 0,8533 à 15°. Elle dévie à gauche (Cloëz), ne donne pas d'hydrate, mais un monochlorhydrate liquide (Wright).

ESSENCE DE MYRTE.

Contenue dans les feuilles, les fleurs et les fruits du *Myrtus communis*.

Elle renferme un térébenthène bouillant à 160-170°, dont la densité à 14° est de 0,8911 (Gladstone).

ESSENCE DE PERSIL.

Se prépare en distillant avec de l'eau les fruits de l'*Apium petroselinum*.

Renferme un hydrocarbure qui passe à 160-164°, ayant pour densité 0,865 à 12° (Geritchen), ne paraissent pas susceptible de donner des composés cristallisés avec l'acide chlorhydrique.

ESSENCE DE POIVRE.

Retirée du poivre noir par distillation avec de l'eau.

Elle bout à 167°,5 ; D = 0,864 ; absorbe l'acide chlorhydrique, sans laisser déposer de cristaux (Soubeiran et Capitaine).

ESSENCE DE SABINE.

S'obtient par distillation au moyen des jeunes branches fraîches du *Juniperus sabina*.

Elle bout à 155-161° (Dumas).

ESSENCE DE POMMES DE PIN.

Se prépare en Suisse avec les fruits du *Pinus picea*.

Elle est surtout constituée par un carbure bouillant à 172°, lévogyre, ayant pour densité 0,856 à 6°.

Au contact de l'alcool et de l'acide azotique, elle engendre un hydrate qui fond à 118° et qui se volatilise vers 250°.

TOLÈNE.

Retiré à la distillation, par Deville, du baume de Tolu.

Il bout à 170° (Deville), à 160° (Kopp). Sa densité à 10° est égale à 0,858. Il est très avide d'oxygène ; aussi se résinifie-t-il rapidement au contact de l'air.

XANTHOXYLÈNE.

Existe dans les semences du *Xanthoxylum piperitum*. Son odeur est aromatique ; il entre en ébullition à 162° et forme avec l'acide chlorhydrique un dérivé liquide (Stenhouse).

Les *Labiées* contiennent presque toutes des huiles essentielles formées de principes divers, parmi lesquels se trouvent des carbures térébéniques de la formule $C^{20}H^{16}$. Exemples :

L'*essence de thym*, retirée du *Thymus vulgaris*, qui renferme à la fois du cymène et un térébenthène (Gladstone).

L'*essence de romarin*, qui contient les 4/5 de son poids d'un carbure lévogyre, bouillant à 165-170°.

L'*essence d'origan*, qui se retire par distillation, au moyen de l'eau, des sommités fleuries de l'*Origanum vulgare*.

Elle bout à 161° ; sa densité est égale à 0,867 (Kane), etc., etc.

V

TÉRÉBÈNE.

Le térébène est un carbure artificiel qui a été découvert en 1840, par Deville, dans les circonstances suivantes :

Lorsqu'on verse lentement de l'acide sulfurique concentré dans de l'essence de térébenthine, il se dégage de la chaleur et une partie du liquide distille spontanément ; lorsque cette distillation cesse de se produire, on recueille dans le récipient ce qui passe au-dessous de 210°. Au-dessus de cette température, il passerait un polymère, le colophène. Pendant tout le temps de l'opération, il se dégage de l'acide sulfureux.

On réitère sur le contenu du récipient l'action de l'acide sulfurique, et l'on s'arrête seulement lorsque le pouvoir rotatoire a complètement disparu. On enlève l'acide sulfureux par le carbonate de potassium et l'eau par le chlorure de calcium (Deville).

A la fin de son mémoire[1], Deville conseille de mêler simplement dans un ballon, bien refroidi, de l'essence de térébenthine avec $\frac{1}{20}$ de son poids d'acide sulfurique. Après 24 heures de contact, en ayant soin d'agiter de temps en temps, on obtient un liquide rouge foncé, visqueux ; on le décante et on le soumet à la distillation ; en premier lieu, il passe du térébène, puis en dernier lieu, du colophène.

Si le produit, ainsi préparé, conserve encore un faible pouvoir rotatoire, on le rectifie sur un peu d'acide sulfurique, celui-ci enlevant les dernières traces de térébenthène.

Toutefois, il n'est pas encore absolument pur, car il renferme toujours une notable quantité de cymène.

On le purifie par des distillations fractionnées, jusqu'à ce qu'on obtienne un produit bouillant à 156° et se prenant complètement en masse cristalline sous l'influence de l'acide chlorhydrique (Riban).

Le térébène pur est un liquide incolore, mobile, d'une odeur faible, encore liquide à —17°, dénué de pouvoir rotatoire. Sa densité à zéro est égale à 0,877 ; cette

1. *Annales de Chimie et de Physique*, t. LXXV, p. 80 ; 2e série.

densité, à une température t, entre zéro et 100°, est d'ailleurs exprimée par la formule suivante :

$$Dt = 0{,}8767 - 0{,}00081925\,t - 0{,}000000252\,t^2.$$

La densité de vapeur est égale à 4,79 (Théorie : 4,7).

Il est très stable, car il n'est pas sensiblement modifié à une température de 300°, même longtemps soutenue.

Dégagé de ses combinaisons, il est régénéré avec toutes ses propriétés, circonstance qui explique pourquoi le térébène représente le terme auquel aboutissent la plupart des carbures térébéniques, lorsqu'on les soumet à l'influence des réactifs suffisamment énergiques.

Il absorbe l'oxygène avec lenteur, finit par devenir visqueux, mais plus difficilement que ses isomères.

L'acide sulfurique le polymérise et le change partiellement en ditérébène (colophène), tandis qu'une autre portion est déshydrogénée et changée en cymène :

$$3\,C^{20}H^{16} + S^2H^2O^8 = C^{40}H^{32} + C^{20}H^{14} + H^2O^2 + S^2O^4.$$

Le cymène se forme d'ailleurs à la température ordinaire; il prend naissance au voisinage de zéro, plus rapidement à la température ambiante (Orlowski).

Attaqué par l'acide chlorhydrique gazeux, le térébène se transforme en monochlorhydrate solide, $C^{20}H^{16},HCl$; même réaction au contact d'une solution saturée de cet hydracide : il n'y a point formation de dichlorhydrate. L'acide bromhydrique se comporte d'une manière analogue.

Avec l'acide iodhydrique, il y a fixation d'hydrogène et production d'un carbure forménique, $C^{16}H^{22}$ (Berthelot).

Pour obtenir le monochlorhydrate pur, il faut sublimer au bain-marie, dans un ballon rempli de gaz chlorhydrique, le produit brut résultant de l'action d'un courant brut de gaz chlorhydrique dans le carbure bien refroidi.

C'est un corps solide, blanc, qui se présente sous la forme de cristaux pennés, rappelant l'aspect du camphre artificiel. Il fond vers 125°. Il se dissocie lentement au contact de l'air.

Chauffé avec de l'eau, il perd son acide chlorhydrique et donne un camphène inactif. En opérant cette élimination à 100°, on n'obtient plus qu'un produit liquide, qui n'est autre chose que le térébène lui-même. Il en est de même en effectuant cette décomposition à l'ébullition avec une dissolution alcoolique de potasse caustique. Avec du stéarate de soude, à la température de 180°, les deux isomères, solide et liquide, se forment simultanément.

Le bromhydrate de térébène, $C^{20}H^{16}.HBr$, se prépare de la même manière que le chlorhydrate. Il présente les mêmes caractères extérieurs et jouit de propriétés très analogues, mais il est beaucoup moins stable.

VI

TERPILÈNE.

Il a été obtenu par Deville en attaquant par le potassium le dichlorhydrate qui

résulte de l'action de l'acide chlorhydrique sur la terpine. M. Berthelot l'a reproduit en faisant réagir le sodium sur le dichlorhydrate de térébenthène ; Lauth et Oppenheim, en chauffant à l'ébullition une dissolution de dichlorhydrate de térébenthène avec l'aniline; il se forme du chlorhydrate d'aniline et l'hydrocarbure en question.

Le terpilène est un carbure diatomique, capable de reproduire immédiatement le dichlorhydrate dont il dérive, mais il est privé de pouvoir rotatoire, comme le térébène.

Il possède une odeur citronnée, bout vers 166°; il ne se solidifie pas par le froid, même dans un mélange d'acide carbonique et d'éther.

Traité par l'acide chlorhydrique, il fournit une masse cristalline imprégnée d'une petite quantité de liquide, comme dans le cas de l'essence de citron. A une très basse température, ce liquide se transforme dans la modification solide.

VII

CAMPHÈNES.

On donne le dom de *camphènes* aux carbures térébéniques solides, répondant à la formule $C^{20}H^{16}$, doués ou non du pouvoir rotatoire.

Les camphènes ont été découverts par M. Berthelot en traitant les dérivés chlorhydriques et bromhydriques par des agents peu énergiques, capables de s'emparer de l'hydracide.

Pour arriver au but, il faut éviter non seulement l'emploi des réactifs énergiques, mais encore opérer à une température aussi basse que possible; autrement, on provoquerait des modifications isomériques et l'on obtiendrait seulement du térébène.

Fait-on passer lentement des vapeurs de monochlorhydrate de térébenthène, par exemple sur de la chaux vive portée à la température de 250°, on enlève tout l'acide chlorhydrique; le produit obtenu est liquide; il possède la même densité que le générateur primitif, le térébenthène; mais l'analogie ne va pas plus loin, car le liquide est privé de tout pouvoir rotatoire et l'on peut en extraire :

1° Un camphène inactif, cristallisé, volatil vers 160°, capable de reproduire un monochlorhydrate cristallisé, également inactif;

2° Du térébène, tel qu'il a été décrit précédemment;

3° Une série de carbures moins volatils, savoir : un liquide inactif, volatil vers 250°, probablement un sesquitérébène; du ditérébène, $C^{40}H^{32}$, liquide inactif bouillant vers 320°; des polymères, $(C^{20}H^{16})^n$, corps de plus en plus visqueux, dont le point d'ébullition est compris entre 360° et le rouge sombre (Berthelot).

On réussit à isoler un carbure, doué du pouvoir rotatoire, en décomposant le camphre artificiel par le stéarate de potasse sec, vers 200°. On opère dans un ballon à long col, chauffé au bain d'huile, pendant une vingtaine d'heures. Bref, on isole par distillation fractionnée, ou autrement, un carbure cristallisé, défini, le térécamphène. Avec le chlorhydrate d'australène, dans les mêmes conditions, on obtient un corps isomérique, l'austrocamphène.

M. Riban a repris l'étude des camphènes : il distingue un camphène actif, deux camphènes inactifs et un bornéocamphène.

1°

Camphène actif.

Syn. : *Térécamphène.*

Pour le préparer on chauffe au bain d'huile, dans un ballon, vers 250° et pendant 70 à 75 heures, 133 p. de chlorhydrate de térébenthène, préalablement fondu, avec 600 p. de stéarate de soude. Le contenu du ballon étant refroidi, on l'introduit dans des cornues tubulées que l'on chauffe au bain d'huile à une température de 190°; le produit sublimé, soit dans le col, soit dans le récipient, est purifié par distillation, de manière à recueillir ce qui passe à 156-161°. La masse solide est fortement comprimée, puis distillée sur du sodium, afin de la priver entièrement des composés oxygénés qu'elle peut contenir; on achève la purification par cristallisation dans l'alcool.

Le térécamphène fond à 45-48°; il bout à 156-157°; au point de fusion sa densité est égale à 0,848 et à 0,8 seulement à 100°. Son pouvoir rotatoire est égal à —53°,8 pour la raie D; mais ce pouvoir varie avec la dilution :

$$[\alpha]_D = 53°,8 - 0,0308\alpha,$$

α représentant le poids de l'alcool contenu dans 100 p. de solution.

Le monochlorydrate de térécamphène est solide, dextrogyre, fusible à 147°.

On le prépare en dissolvant 100 p. de camphène dans 140 p. d'alcool absolu et en faisant passer dans le soluté, jusqu'à saturation, un courant d'acide chlorhydrique. 85 pour 100 du chlorhydrate formé se déposent à l'état solide. On le purifie par compression et on le sèche. Il faut éviter les lavages à l'eau, qui enlèvent de l'acide chlorhydrique.

L'eau bouillante le décompose rapidement, avec reproduction du carbure générateur qui cristallise par le refroidissement.

On a vu que, dans ces conditions, le chlorhydrate de térébenthène n'est pas sensiblement attaqué et que le chlorhydrate solide de térébène fournit un carbure liquide.

La même décomposition s'opère rapidement sous l'influence d'une dissolution alcoolique de potasse.

2°

Camphène inactif.

Existe sous deux formes isomériques, α et β (Riban).

α-Camphène inactif.

Obtenu par M. Berthelot en décomposant le monochlorhydrate de térébenthène par deux fois son poids de benzoate de soude; ainsi préparé, il contient une petite quantité de térécamphène.

Pour l'obtenir tout à fait pur et complètement inactif, il suffit de substituer au benzoate de l'acétate de soude, 2 p. pour une partie de chlorhydrate, et chauffer le mélange à 170° pendant 24 heures; on le purifie comme le camphène actif; il possède d'ailleurs des propriétés très analogues à ce dernier.

β-*Camphène inactif.*

Préparé par M. Riban en décomposant à chaud le monochlorhydrate de térébène avec 5 fois son poids de stéarate de soude bien sec. Toutefois le produit de la réaction renferme un peu de térébène et des corps polymériques. Pour opérer la séparation, on soumet le mélange à la distillation, ce qui permet d'isoler les carbures $C^{20}H^{16}$; on refroidit le produit distillé dans un mélange réfrigérant de glace et de sel marin; on exprime rapidement les cristaux qui se déposent; on les distille sur du sodium, et, en dernier lieu, on termine par une cristallisation dans l'alcool.

Le β-camphène inactif fond à 45°, bout à 157° et donne un chlorhydrate solide, fusible à 147°. Comme on le voit, ces caractères sont très sensiblement ceux de l'isomère α, et ces deux corps pourraient bien être identiques.

5°

Bornéocamphène.

Il prend naissance dans la décomposition de l'éther chlorhydrique du bornéol par la potasse alcoolique.

A cet effet, on chauffe l'éther à 180°, pendant 70 heures, avec un excès du réactif; la solution étant refroidie et additionnée d'eau, on recueille un camphène solide que l'on purifie par lavage, compression et cristallisation dans l'alcool.

Il fond à 42°, bout à 157°; il est dénué de pouvoir rotatoire. Il donne un monochlorhydrate qui fond à 147° dans une atmosphère d'acide chlorhydrique. Il est probablement identique avec les camphènes inactifs qui précèdent.

Le point le plus intéressant de l'histoire des camphènes, c'est la propriété qu'ils possèdent de pouvoir engendrer du camphre par oxydation. Au camphène se rattachent les corps suivants, dont la composition est en rapport avec celle de son chlorhyrate :

Camphène.	$C^{20}H^{16} = C^{20}H^{16}(—)$
Hydrure.	$C^{20}H^{16}(H^2)$
Chlorhydrate.	$C^{20}H^{16}(HCl)$
Bromhydrate.	$C^{20}H^{16}(HBr)$
Hydrate (alcool),.	$C^{20}H^{16}(H^2O^2)$
Camphre (aldéhyde).	$C^{20}H^{16}O^2$.

La synthèse de ce dernier corps a été réalisée par M. Berthelot de deux manières différentes :

1° En faisant réagir le noir de platine sur le camphène ;

2° En traitant le carbure par l'acide chromique pur.

Dans un ballon spacieux, surmonté d'un long tube, on met 100 p. de camphène actif, par exemple, 570 grammes de bichromate de potassium, 700 grammes d'acide sulfurique ordinaire, étendu de deux fois son poids d'eau. En chauffant doucement ce mélange, l'oxydation s'effectue régulièrement : le camphène, qui se sublime en partie, retombe continuellement à la surface du bain, et l'opération est terminée au bout de 15 à 16 heures. On procède ensuite à une distillation dans la

fiole même, en faisant arriver un courant de vapeur d'eau qui entraîne le camphre formé; ce dernier est lavé, comprimé, puis purifié par plusieurs distillations fractionnées que l'on pousse jusqu'à 205°, le camphène non oxydé se concentrant dans les portions les plus volatiles. Les résidus de la distillation sont sublimés avec de la chaux; s'ils contenaient encore des traces de carbure, on les soumettrait à une sublimation fractionnée, à 100°, en rejetant les premières parties (Riban).

Ainsi préparé, le camphre artificiel possède la composition, l'odeur et l'aspect du camphre des Laurinées. Il fond à 172°. A la température de 16°, son pouvoir rotatoire a pour valeur

$$[\alpha]_D = -13°66,$$

pour une solution alcoolique renfermant 15 pour 100 de matière.

Ce camphre synthétique donne d'ailleurs, avec l'aide nitrique, un acide camphorique qui fond à 197-198°, et dont le soluté alcoolique est dextrogyre.

Hydrocamphène.

$$\text{Formules} \begin{cases} \text{Équiv.} \quad . \ . \ . \ . \quad C^{20}H^{18} \\ \text{Atom.} \quad . \ . \ . \ . \quad C^{10}H^{18}. \end{cases}$$

D'après Kachler et Spitzer, le camphène préparé au moyen du chlorhydrate de camphène renferme une certaine quantité d'un hydrocarbure qui n'est pas susceptible de s'unir à l'acide chlorhydrique : ce corps est l'hydrocamphène, $C^{20}H^{18}$.

Pour le préparer, on dissout l'éther chlorhydrique du bornéol dans la benzine et on traite la dissolution par le sodium. Dans cette réaction, une partie seulement du chlore est enlevée, il se forme simultanément du camphène et de l'hydrure de camphène. Après plusieurs traitements alternatifs par l'acide chlorhydrique et par le sodium, on finit par isoler l'hydrure, à l'état de pureté, en le séparant du dissolvant et en le sublimant à deux ou trois reprises différentes.

L'hydrocamphène se présente sous la forme d'une masse cristalline, dure, ayant la consistance de l'acide stéarique, fusible à 140°. Il est soluble dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique.

Il ne se combine pas à l'acide chlorhydrique et résiste énergiquement aux agents d'oxydation.

POLYMÈRES TÉRÉBÉNIQUES

On connaît aujourd'hui avec certitude deux polymères du térébenthène : l'un liquide, le ditérébène, isolé par Deville; l'autre solide, découvert récemment par M. Riban.

Il existe en outre des carbures polymériques répondant à la formule $C^{30}H^{24}$, carbures trimères très répandus dans la nature, que l'on peut considérer comme des polymères des carbures térébéniques $C^{20}H^{16}$, et isomériques avec un carbure artificiel signalé par M. Berthelot, le sesquitérébène.

1°

SESQUITÉRÉBENTHÈNES.

Formules { Équiv. . . . . $C^{30}H^{24}$
{ Atom. . . . . $C^{15}H^{24}$

La plupart de ces carbures font partie des essences naturelles ; quelques-uns ont été obtenus artificiellement, soit en partant du térébenthène, comme le sesquitérébenthène de M. Berthelot, soit en déshydratant des camphres par l'acide phosphorique. Leur étude est encore incomplète. Voici l'énumération de ceux qui ont été signalés.

1° *Cédrène.*

Contenu dans l'essence de cèdre, qui se retire par distillation du bois de cèdre de Virginie, *Juniperus virginiana.*

Cette essence est formée de deux principes très rapprochés : le premier est un composé oxygéné solide, cristallisé, solide, $C^{30}H^{26}O^2$; le second est un carbure d'hydrogène, le cédrène, $C^{30}H^{24}$, dernier corps que l'on peut séparer par distillation fractionnée et que l'on rectifie sur le sodium (Walter). On arrive encore au même but en déshydratant l'essence oxygénée concrète par l'acide phosphorique :

$$C^{30}H^{26}O^2 - H^2O^2 = C^{30}H^{24}.$$

Le cédrène est liquide ; il bout à 237° : sa densité à 14°,5 est de 0,984, sa densité de vapeur de 7,9[1].

2° *Patchoulène.*

Obtenu par de Montgolfier en dédoublant par l'acide chlorhydrique le camphre de patchouli, $C^{30}H^{26}O^2$, en solution alcoolique. On peut aussi se servir de l'acide acétique cristallisable à chaud, ou de l'anhydride acétique à froid.

Le patchoulène bout à 252-255°, sous la pression de 0,745; sa densité à zéro est de 0,946, de 0,937 à 13°,5. Sous une épaisseur de 20^{mm}, il donne une déviation de —7°,54 pour la raie D, et de —8°,48 pour la teinte sensible ; ce qui donne, pour le pouvoir rotatoire,

$$[\alpha]_D = -42°,1.$$

Il est peu soluble dans l'alcool et l'acide acétique, très soluble dans l'éther et la benzine. Il est insoluble dans les acides minéraux énergiques; toutefois, les acides sulfurique, chlorhydrique et nitrique lui communiquent une couleur rouge caractéristique. Il ne paraît pas susceptible de se combiner au gaz chlorhydrique[2].

1. *Annales de Chimie et de Physique*, t. I, 498; et t. VIII, p. 354; 3e série.
2. *Bull. de la Société chimique*, t. XXVIII, p. 414; 1877.

3° *Essence de Calamus aromaticus.*

Se compose principalement de deux hydrocarbures, dont l'un est un térébenthène bouillant à 158-159°; l'autre est un sesquitérébenthène bouillant à 255-258°. La densité de ce dernier à zéro est de 0,942, et de 0,325 à 14°. Il est peu soluble dans l'alcool, très soluble dans l'éther.

Il ne se combine pas à l'acide chlorhydrique (Kurbatow).

4° *Essence de Driobalanops camphora.*

Elle contient deux hydrocarbures :

1° Un térébenthène $C^{20}H^{16}$, bouillant vers 185°, d'une densité de 0,85 à 15°, dextrogyre, donnant avec l'acide chlorhydrique un monochlorhydrate cristallisé;

2° Un sesquitérébenthène, $C^{30}H^{24}$, bouillant à 260°, ayant pour densité 0,92 à 20°. Il se combine à l'acide chlorhydrique pour former un dichlorure, $C^{30}H^{24}2HCl$, qui cristallise dans un mélange d'alcool et d'éther en prismes quadrangulaires, peu solubles dans l'alcool, facilement dans l'éther. Ce dérivé fond à 125°; la potasse alcoolique lui enlève son acide chlorhydrique, avec régénération du carbure primitif.

5° *Cubébène.*

Ce carbure, qui constitue la partie principale de l'essence de cubèbe, bout vers 260°; il forme avec l'acide chlorhydrique un dichlorhydrate, $C^{30}H^{24}2HCl$; avec l'eau, un hydrate correspondant, $C^{30}H^{24}H^2O^2$ (Soubeiran et Capitaine).

Chauffé à 280°, avec 56 p. d'acide iodhydrique, pendant une vingtaine d'heures, il donne de l'hydrure d'amylène, de l'hydrure de décylène, de l'hydrure de pentadécylène, un carbure forménique, volatil vers 360° répondant sans doute à la formule $C^{40}H^{42}$.

6° *Copahuvène.*

Entre environ pour la moitié dans le baume de copahu.

Il bout à 267° (Corrigé). Chauffé à cette température, il éprouve une transformation polymérique qui empêche de prendre sa densité de vapeur. Toutefois, en opérant à 232°,5, sous une pression de $0^m,14$, M. Berthelot a obtenu 7,9 pour cette densité (théorie : 7,14).

Traité par 80 p. d'hydracide à 280°, le copahuvène se comporte exactement de la même manière que le cubébène.

7° *Sesquitérébène.*

Carbure volatil vers 280-300°, qui prend naissance lorsqu'on traite l'essence de térébenthène par l'acide sulfurique concentré ou par le fluorure de bore (Berthelot).

Traité par 80 p. d'acide iodhydrique, à la température de 280°, il fournit de l'hydrogène libre et du pentadécylène, produit principal de la réaction :

$$C^{30}H^{24} + 4H^2 = C^{30}H^{32}.$$

Il se forme en outre une petite quantité d'hydrure de décylène, $C^{20}H^{22}$; encore moins d'hydrure d'amylène, mais une quantité notable d'un carbure oléagineux, volatil vers 360°, possédant les propriétés générales des carbures forméniques.

D'après M. Berthelot, les carbures qui renferment 30 équivalents de carbone dans leur molécule entrent en ébullition depuis 250° jusqu'au voisinage de 300° et la formule $C^{30}H^{24}$ est justifiée par l'étude de leurs hydrates et de leurs dérivés chlorhydriques. M. Berthelot admet, par exemple, que le colophène de Deville, bouillant à 310-315°, n'est autre chose qu'un sesquitérébène renfermant une petite quantité seulement de ditérébène.

Suivant Gladstone, les hydrocarbures qui accompagnent les essences naturelles peuvent être divisés en un certain nombre de groupes, d'après leurs points d'ébullition :

1° Les carbures qui entrent en ébullition à des températures voisines de 160° et dont les densités varient de 0,856 à 0,864. Exemples : essences de térébenthine, de thym, de menthe, d'anis, d'absinthe, etc.

2° Ceux dont le point d'ébullition est situé à 166-167°, comme ceux que l'on rencontre dans les huiles essentielles de reine des prés, de muscade, de carvi.

3° Les hydrocarbures qui distillent entre 172 et 175°, et dont les densités varient de 0,846 à 0,85. Ils se trouvent dans les essences d'orange, de cédrat, de limon, de bergamote, de néroli, de petit-grain, d'aneth, de cascarille.

Tous les carbures qui précèdent sont isomériques avec le térébenthène.

4° Ceux dont le point d'ébullition est situé entre 249° et 254° ; essences de girofle, de bois de rose, de cubèbe, de cascarille, de patchouli, etc.

2°

DITÉRÉBÈNE.

Formules { Équiv. . . . . . . $C^{40}H^{32}$
{ Atom. . . . . . . $C^{20}H^{32}$

Syn. : *Colophène.*

D'après H. Deville, il prend naissance lorsqu'on traite l'essence de térébenthine par l'acide sulfurique.

Lorsque le mélange de ces deux corps a lieu lentement, il se dégage de l'acide sulfureux et il se forme en premier lieu du térébène. En élevant la température, il se manifeste une vive ébullition au-dessus de 200° et il passe un carbure visqueux, jaune clair, que l'on rectifie sur du sodium : c'est le colophène.

Il est incolore par transmission et bleu indigo par réflexion, dichroïsme que l'on retrouve dans la plupart de ses dérivés. D'après M. Riban, ce dichroïsme est vraisemblablement dû à la présence d'une petite quantité de produits oxygénés ou sulfurés, car il tend à disparaître sous l'influence du sodium.

Le ditérébène bout à 310-315° ; à 318-320° (Riban). Sa densité à 9° est égale à 0,94, à 0,9394 vers 25°. Sa densité de vapeur, en raison de la haute température à laquelle il entre en ébullition, est difficile à préciser : Deville a trouvé 11,13 (théorie : 9,4), et Riban 8,3, en appliquant la méthode de Dumas, c'est-à-dire en opérant dans un vide partiel de $0^m,12$, à la température de 288° (théorie pour $C^{40}H^{32}$: 7,1).

Il absorbe lentement l'acide chlorhydrique, avec un notable dégagement de chaleur, mais des lavages à la craie enlèvent presque tout l'hydracide, de telle sorte que le produit ne retient plus que 3 à 4 pour 100 de chlore (Deville).

On obtient un résultat plus satisfaisant en dissolvant le colophène dans de l'éther et en saturant la dissolution de gaz chlorhydrique. On lave la liqueur éthérique avec une solution étendue de bicarbonate de soude, pour éliminer l'acide libre, on chasse le dissolvant au bain-marie et on dessèche le résidu dans le vide, à une température de 100°. Le produit ainsi préparé renferme 5 pour 100 de chlore, au lieu de 6,11 exigé par la théorie, pour un sous-chlorhydrate de térébène (Riban).

Le colophène absorbe le chlore en s'échauffant, sans donner lieu à un dégagement gazeux ; il se transforme finalement en une matière résineuse, dont l'aspect rappelle celui de la colophane.

Ce dérivé chloré, qui paraît répondre à la formule $C^{40}H^{32}Cl^{4}$, est soluble dans l'alcool absolu; il est susceptible de cristalliser en petits cristaux jaunâtres, qui perdent leur forme en s'arrondissant, lorsque la température ambiante vient à s'élever. En les chauffant et en faisant passer un courant de chlore dans la masse fondue, il y a dégagement d'acide chlorhydrique et formation d'un dérivé plus chloré, qui répond à la formule $C^{40}H^{24}Cl^{8}$.

Suivant M. Berthelot, le véritable ditérébène est un carbure volatil, bouillant sans décomposition vers 360°, privé de pouvoir rotatoire, visqueux, épais, légèrement jaunâtre. Il se forme, comme produit principal, dans la réaction du fluorure de bore sur l'essence de térébenthine ; il prend également naissance sous l'influence de l'acide sulfurique, mais il est alors mêlé de beaucoup de sesquitérébène.

Il est vivement attaqué par l'acide nitrique fumant, lequel le dissout entièrement avec formation de vapeurs nitreuses. Le brome l'attaque également avec dégagement d'acide bromhydrique.

Chauffé à 280°, avec 80 p. d'hydracide, il donne de l'iode libre, de l'hydrogène presque pur, de l'hydrure d'amylène en quantité sensible. de l'hydrure de décylène; enfin, un carbure oléagineux, produit principal, ayant probablement pour formule $C^{40}H^{42}$.

La table suivante, dressée par Gladstone, résume les caractères des térébenthènes, des sesquitérébènes et des ditérébènes :

Formules.	$C^{20}H^{16}$	$C^{30}H^{24}$.	$C^{40}H^{32}$
Densités de vapeur.	4,7.	7,1.	»
Liquides. . . . . . . : . . .	assez mobiles.	visqueux	très visqueux
Densités à 20°	0,846-0,88 . .	0,904-0,927 . .	0,94.
Indices pour A à 20° . . .	1,457-1,467 .	1,488-1,497 . .	1,5.
Dispersion.	environ 0,027.	0,029	0,031.
Points d'ébullition.	160-176° . . .	249-260°. . . .	315°
Action de l'acide sulfurique	Polymérisation.	?	nulle.
Alcool ordinaire.	assez solubles .	très peu solubles.	insolubles.
Combinaisons avec l'acide chlorhydrique	$C^{20}H^{16}HCl$ . . . et $C^{20}H^{16}2HCl$. . .	$C^{30}H^{24}2HCl$ . . . et corps moins chlorés	fixent difficilement HCl —

3°

TÉTRATÉRÉBENTHÈNE.

Formules { Equiv. . . . . $C^{80}H^{64}$
{ Atom. . . . . $C^{40}H^{64}$.

Il a été découvert par M. Riban en soumettant le térébenthène à l'action du protochlorure d'antimoine.

On introduit le réactif bien sec, par petites portions, dans l'hydrocarbure; on refroidit au besoin par des affusions d'eau, afin d'empêcher la température de s'élever au-dessus de 50°; lorsque la masse ne s'échauffe plus, on arrête l'opération. Le mélange, ainsi formé, est un produit complexe renfermant du térébenthène, du colophène, du protochlorure d'antimoine et du tétratérébenthène. On verse le tout dans de l'alcool absolu, qui dissout tous ces corps, excepté le dernier. Par des affusions successives d'alcool absolu, d'abord à froid, puis à l'ébullition, on élimine finalement tous les produits liquides. Le résidu est alors dissous dans l'éther, on filtre pour séparer un peu d'oxychlorure, qui se produit d'ordinaire en petite quantité sous l'influence de l'humidité; on évapore le dissolvant et on abandonne le polymère dans le vide pendant une heure, à la température de 240°, afin de le priver des dernières traces de colophène qu'il retient encore.

Le tétratérébenthène est un corps solide, amorphe, légèrement jaunâtre, transparent, à cassure conchoïdale, présentant l'aspect de la colophane. Il se laisse pulvériser sous forme d'une poudre blanche et s'électrise par le frottement avec une grande facilité. Lorsqu'on le chauffe, il passe par des états pâteux qui s'opposent à la détermination exacte de son point de fusion; sa densité à zéro est égale à 0,971.

Il est à peine soluble dans l'alcool, même bouillant, soluble dans l'éther, la benzine, le sulfure de carbone, l'essence de térébenthène, les huiles de pétrole, etc., dissolvants qui l'abandonnent sous forme d'un vernis incolore. Il dévie le plan de polarisation à droite,

$$[\alpha]_j = + 20^\circ,$$

c'est-à-dire en sens inverse du térébenthène.

Il est facilement oxydable, même à la température ordinaire, surtout si on l'étale en poudre sur une grande surface; dans ces conditions, maintenu pendant trois mois dans une étuve chauffée à 40-45°, il absorbe jusqu'à 13 pour 100 d'oxygène. Il est alors plus soluble dans l'alcool bouillant, véhicule qui l'abandonne par refroidissement à l'état amorphe.

Une dissolution éthérée, bien refroidie, traversée par un courant d'acide chlorhydrique, fournit un produit solide, amorphe, friable, encore solide à 100°, répondant à la formule,

$$C^{80}H^{64}.2HCl.$$

Avec une solution éthérée, saturée d'acide bromhydrique, il se produit un corps analogue au précédent par ses propriétés physiques, ayant pour formule

$$C^{80}H^{64}2HBr.$$

Pulvérisé finement et soumis à l'action du gaz chlorhydrique, dans une grosse ampoule de verre animée d'un mouvement giratoire, afin de renouveler les surfaces, le tétratérébenthène fournit finalement un monochlorhydrate,

$$C^{60}H^{64}.HCl.$$

Le tétratérébenthène ne bout pas encore à 360°. A une température plus élevée, il distille, mais en se dédoublant pour engendrer des carbures moins condensés. Il se résout alors :

1° En un produit visqueux, bouillant au-dessous de 360°, sans doute du ditérébenthène;

2° En colophène bouillant à 318-320°;

3° En un carbure d'odeur citronnée, qui distille vers 176°, ayant pour formule $C^{20}H^{16}$, déviant à droite le plan de polarisation de la lumière polarisée :

$$C^{80}H^{64} = C^{40}H^{32} + 2C^{20}H^{16}.$$

Le tétratérébenthène suit donc la loi générale des polymères : sous l'influence de la chaleur, il se dédouble en carbures plus simples qui sont plus ou moins solubles dans l'alcool, alors que le générateur est à peu près insoluble dans ce liquide.

BIBLIOGRAPHIE

LISTE DES PRINCIPAUX MÉMOIRES PUBLIÉS SUR LES CARBURES D'HYDROGÈNE[1].

Abbadie. Distillation des huiles de pétrole, J. Ph. et ch., t. XIV, 205, 4e série; 1871.
Abel. Sur le cumène, J. Ph. et ch., t. XIII, 129, 3e série.
Abeljanz. Action de K sur la benzine et la naphtaline, t. XVII, 414, J. Ph. et ch., 4e série.
— Combinaison potassique de la benzine. S. ch., t. XIX, 268.
Adler. Dérivés du chrysène, S. ch., t. XXXIV, p. 534.
Ador et Crafts. — Action de l'anhydride phtalique sur la naphtaline en présence des chlorures d'aluminium, C. R., t. LXXXVIII, 1355.
— Action de l'oxychlorure de carbone sur le toluène en présence du chlorure d'aluminium. S. ch., t. XXX, p. 215.
Ador et Rilliet. — Carbures formés par l'action du chlorure de méthyle sur le toluène en présence du chlorure d'aluminium, S. ch., t. XXXI, p. 244.
Adrieenz. Rech. sur la benzine, S. ch., t. XX, p. 280.
Ahrens. Acide toluique du xylène de la houille, S. ch., t. XII, p. 319.
Aguiar Dinitronaphtaline, S. ch., t. XIII, p. 462.
— Nitronaphtalines, S. ch., t. XVIII, p. 84, et t. XIX, p. 168.
Albert. Métachloronitrobenzine, S. ch., t. XXXVII, p. 21.
Alexeef. Action de l'amalgame sur la nitrobenzine, S. ch., t. I, p. 324.
Albright. Sur l'action du chlorure d'éthyle sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium, C. R., 887 ; t. LXXXVI.
Alèn. Caractères distinctifs de la benzine et du benzol, J. Ph. et ch., t. III, 158, 1801.
— Dérivés des naphtalines bichlorées δ et ε, S. ch., t. XXXVI, 433.
Alluard. Sur les chaleurs spécifiques à l'état solide et à l'état liquide de la naphtaline, Ann. Phys. et ch., t. LVII, 438; 1859.
Amstrong. Formation du cymène et du carbure $C^{20}H^{20}$ par l'action de l'acide sulfurique sur les térébenthènes, S. ch., t. XXXIV, 262 et 267.
— Sur les lois de substitution dans la série de la naphtaline, S. ch., t. XXXVII, 470.
Anderson. Composition de la paraffine, J. Ph. et Ch., t. XXXIII, p. 239.
Anschütz. Recherches du fluorène en présence du phénanthrène et de l'anthracène, S. ch., t. XXXI, p. 472.
— Nitrobromo-phénanthène et dibromure, S. C., t. XXXI, p. 472.
— Ethanes tétrabromés, S. ch., t. XXXIV, p. 482.
Aronheim. Chlorurstion des hydrocarbures par $MoCl^5$, S. ch., t. XXVI, p. 193, 195.
— Phénylbutylène, S. ch., t. XIX, p. 258 ; t. XXII, p. 212.
— Crésylbutylène, S. ch., t. XXVIII, p. 187.
Aschenbrandt. — Paradiéthylbenzine préparée avec la para-dibromobenzine, S. ch., t. XXXIV, p. 263.
Atterberg. Action du brome sur la nitronaphtaline, S. ch., t. XXVI, p. 561.
— Action de $PhCl^5$ sur les naphtalines nitrées, S. ch., t. XXVI, p. 562.
— Dérivés de la dinitronaphtaline, S. ch., t. XXVII, p. 404.
— Naphtaline, S. ch., t. XXVIII, p. 409.
— Naphtaline γ-dichlorée, S. ch., t. XXVIII, p. 513.

1. *C. R.* — Comptes rendus des séances de l'Académie des sciences.
An. Phys. et Ch. — Annales de physique et de chimie.
S. ch. — Société chimique de Paris.
J. Ph. et Ch. — Journal de Pharmacie et de Chimie.

Atterberg et Widman. — Sur les terpènes contenus dans le goudron du pin sylvestre de Suède, S. ch., t. XXX, p. 191.
Audouin. Application des hydrocarbures liquides (pétrole, huile lourde), à l'obtention de toute température et au chauffage des machines à vapeur, Ann. Phys. et ch., t. XV, p. 30 ; 4e série.
Austen. Nouveaux dérivés bromés de la benzine, S. ch., t. XXV, p. 310.
— Dinitroparadibromobenzine, S. ch., t. XXVI, p. 555.
— Sur la diamylbenzine, S. ch., t. XXXII, p. 12.
Balard. Mémoire sur l'alcool amylique, An. Phys. et ch., t XII. p. 294 ; 3e série.
Balbiano. Butylbenzine, S. ch., t. XXVIII, p. 400.
Balsohn. Éthylène et benzine en présence de Al^2Cl^6, S. ch., t. XXXI, p. 539.
— Synthèse de l'éthylbenzine au moyen de l'éther et de la benzine, S. ch., t. XXXII, p. 617.
Barbier. Production du cymène par $C^{20}H^{16}$, C. R., t. LXXIV, p. 194.
— Note sur le fluorène, t. LXXVII, 442.
— Action de la chaleur sur les carbures isomères de l'anthracène et leurs hydrures, t. LXXVIII, 1769, et t. LXXIX, 121.
— Action de la chaleur sur le phénylxylène, t. LXXVIII, p. 660.
— Étude sur le fluorène et les carbures d'hydrogène, An. Phys. et ch., t. VII, p. 479, 1876.
— Action de la chaleur sur le diphénylméthane, S. ch., t. XXIV, 453.
Barth. Constitution de la benzine, S. ch., t. XXXVI, 362.
Barsilowky. Azodérivé du toluène, S. ch., t. XXIV, p. 85, et t. XXXI, 68.
Basset. Chlorure de Julin, J. Ph. ch., t. VII, p. 160, 4e série.
— Sesquichlorure de carbone, S. ch., t. XIII, p. 142.
Baswitz. Synthèse de l'allyle-benzyle, t. XXIV, p. 408.
Bauer. Note sur l'amylène, C. R., t. L, p. 500.
— Sur le chlorure d'amyle trichloré, C. R., t. LI, 572.
— Sur l'amylène et quelques-uns de ses isomères, An. Phys. et ch., t. LXIII, 461, 1861.
— Action du chlore sur l'amylène, J. Ph. et ch., t. IV, 421, 4e série.
— Sur la préparation du bromure de propylène, B. Soc. ch., t. I, 179.
Baumhauer. Action de l'acide bromhydrique sur la nitronaphtaline, S. ch., t. XVII, p. 80.
Baumstark. Action du chlorure de sulfuryle sur l'éthylène, S. ch., t. IX, 221.
Baeyer. Combinaisons des carbures avec les alcools et les aldéhydes, S. ch., t. XX, 207.
— Combinaison de benzine et d'aldéhyde, S. ch., t. XXIII, 364.
— Sur la nitrosobenzine, S. ch., t. XXIV, 44.
Baeyer et Fittig. — Mésitylène, J. Ph. et ch., t. VI, 241, 4e série.
Béchamp. Sur la réduction de la nitrobenzine, C. R., t. XLVII, 924.
— Sur un nouveau carbure d'hydrogène des huiles lourdes du goudron de houille, C. R., t. LIX, 47.
— Formation du chloroforme, C. R., t. XCXI, 771.
— Action des protosels de fer sur la nitronaphtaline et la nitrobenzine, An. Phys. et ch., t. XLII. 186; 1854.
Bechi. Solubilité de quelques carbures du goudron, t. III, 172, 1881 ; J. Ph. et ch.
Beckuts. Action de l'acide sulfurique sur le toluène, S. ch., t. XXIX, 131.
Behr. Tétraphényléthylène, S. ch., t. XIV, 404, et t. XVII, 456.
Behr et Van Dorp. — Acétylène-naphtaline, S. ch., t. XXII, p. 562.
Beilstein. Examen comparatif du chlorure d'éthylidène de Wurtz et du chlorure d'éthylène chloré de Regnault, C. R., t. XLIX, 134.
— Sur les carbures du goudron de houille et en particulier sur le xylène, C. R., t. LIX, 236.
— Sur la non-identité du chlorure de benzyle et du toluène chloré. An. Phys. et ch., t. IX, 521 ; 1866.
— Chlorure d'éthylidène, P. S. ch., t. I, 505.
— Oxydation du cumène, S. ch., t. XI, 420.
Beilstein et Geitner. — Isomérie des chlorotoluènes, S. ch., t. VI, 468.
Beilstein et Kuhlberg. — Dérivés du toluène, S. ch., t. IX, 62; t. X, 46; 163; t. XI, 163; t. XII, 146 et 388.
— Nitrotoluènes, S. ch., t. XIII, 262, et t. XIV, 293.
— Nitréthylbenzines et xylidines isomériques, S. ch., t. XIII, 264.
— Nitronaphtalines, S. ch., t. XX, 402.
— Dérivés chlorés de la benzine, S. ch., t. XXVIII, 392.
Beilstein et Kögler. — Sur le cumène du goudron de houille, An. Phys. ch., t. IX, 500, 1866.

Beilstein et Kourbatow. — Sur le pétrole du Caucase, J. Ph. et ch., t. IV, 279; 1881.
— Bichlorobenzines, S. ch., t. XXIII, 178.
— Relation entre la benzine et les phénols substitués, t. XXIV, 77 et 452.
— Action de $SbCl^5$ sur la nitrobenzine, t. XXIV, 545.
— Action de KS sur la dinitrochlorobenzine, t. XXIX, 212 et 373. — Du sulfure d'ammonium, p. 536.
— Réduction de la dinitrochlorobenzine, t. XXX, 537.
— Oxydation de la nitronaphtaline, S. ch., t. XXXI, p. 200.
— — — bromonaphtaline, t. XXXII, 618.
— Dinitronaphtaline, S. ch., t. XXXV, 140.
— Sur le pétrole d'Amérique, S. ch., t. XXXVI, 232.
Beilstein et Wiegland. — Sur les bromures d'éthylène et de propylène, S. ch., t. XXXVIII, p. 562.
Beilstein et Yssel de Schepper. — Transformation du xylène en acide toluique et en acide térepthalique, An. Phys. et ch., t. IX, 495; 1866.
Beketoff. Sur les dichlorobenzines, S. ch., t. XXIV, 298.
Bender. Acide éthylsulfonique et éthylène-disulfonique, An. Phys. et ch., t. XVI, 436; 4e série
Berend. Dérivés de l'acétylène, An. Phys. et ch., t. VI, 499; 1865.
— Action du brome sur les carbures persulfurés, S. ch., t. I, 186.
— Comb. iodées de l'acétylène, S. ch., t. III, 287, et t. V, 123.
Berthelot. Action de la chaleur rouge sur l'alcool et l'acide acétique, An. Phys. et ch., t. XXXIII, 295, 3e série.
— Action exercée par les acides et par les chlorures alcalins sur $C^{20}H^{16}$, le sucre, l'alcool et l'esprit de bois, *Id.*, t. XXXVIII, p. 38.
— Sur le dichlorhydrate d'essence de térébenthine, *Id.*, t. XXXVII, 225.
— Action de la chaleur sur $C^{20}H^{16}$, *Id.*, t. XXXIX, 5.
— Mémoire sur diverses essences de térébenthine, *Id.*, t. XL, p. 5.
— Sur la formation de l'alcool au moyen du bicarbure d'hydrogène, *Id.*, t. XLIII, 348.
— Substitutions inverses, *Id.*, t. LI, p. 48.
— Sur l'analyse des gaz carbonés, *Id.*, t. LI, 59.
— Combinaisons directes des hydracides avec les carbures d'hydrogène, *Id.*, t. LI, 81.
— Sur la synthèse des carbures d'hydrogène, *Id.*, t. LIII, 69, 73, 118, 152 et 158.
— Synthèse de l'éther iodhydrique au moyen de l'éthylène; *Id.*, t. LXI, 456.
— Oxydation de l'acide malique par l'essence de térébenthine, *Id.*, t LXI, p. 462.
— Sur le dibromhydrate de terpilène, *Id.*, t. LXI, 463.
— Recherches sur l'acétylène, *Id.*, t. LXVII, 52.
— Décomposition de l'iodure d'éthylène par l'eau, An. Phys. et ch., t. III, 211, 4e série.
— Formation de l'acétylène dans les réactions incomplètes, *Id.*, t. IX, 413, 4e série.
— Action de l'étincelle sur les mélanges d'hydrogène et de gaz carbonés, *Id.*, t. IX, 418, 4e série.
— Sur quelques réactions analytiques de l'acétylène et de l'allylène, *Id.*, t. IX, 421. — Acétylène, t. IX, 426, 4e série.
— Action de l'iode et de HI sur l'acétylène, t. IX, 426.
— Action de l'H libre sur les carbures, *Id.*, t. IX, 431.
— Action de la chaleur sur quelques carbures, *Id.*, t. IX, 445.
— Théorie des corps pyrogénés, *Id.*, t. IX, 469.
— Sur l'origine des carbures et des combustibles minéraux, *Id.*, t. IX, 481.
— *Des carbures pyrogénés :*
— Synthèses du styrolène, de la naphtaline et de l'anthracène, *Id.*, t. XII, 52.
— Synt. du toluène et autres principes du goudron, p. 81.
— Sur quelques conditions thermiques des réactions pyrogénées, p. 94.
— Action de la chaleur sur les homologues de la benzine, p. 122; sur le rétène, p. 141; Formation simultanée des corps homologues, p. 145. — Propriétés oxydantes des homologues de la benzine, p. 154.
— Action de K sur les carbures, p. 155. — États isomériques du styrolène, p. 159. — Caractères de la benzine et du styrolène. p. 161.
— Sur les combinaisons de l'acide picrique avec les carbures, 173.
— Sur divers carbures contenus dans le goudron de houille, p. 195.
— Sur la théorie des corps polymères et sur la série aromatique, p. 64.
— Nouvelle méthode pour la synthèse de l'acide oxalique, An. Phys. et ch., t. XV, 343, 4e série.
— Oxydation des carbures benzéniques, *Id.*, t. XV, 354 et 372.
— *Carbures pyrogénés*, t. XVI, p. 143, 148, 153, 162, 169 et 172.
— Équilibres pyrogénés, t. XVIII, p. 108.

Berthelot. Sur l'oxydation des carbures, Ann. Phys. et ch. t. XIX, 427.
— Action de l'hydrate de potasse sur les dérivés sulfuriques des carbures d'hydrogène, *Id.*, t. XIX, 431.
— Nouvelle synthèse de l'acide acétique par l'acétylène, t. XIX, 435.
— Méthode universelle pour saturer d'hydrogène les composés organiques, *Id.*, t. XX, 392.
— Formation de l'acétylène par la décharge obscure, *Id.*, t. XX, 431.
— Union des carbures d'hydrogène avec les hydracides, An. Phys. et ch., t. IX, 292, 5e série.
— Action de l'acide sulfurique fumant sur les carbures d'hydrogène, *Id.*, t. IX, 297.
— Action de l'acide azotique, *Id.*, 316.
— Carbures pyrogénés et gaz d'éclairage, *Id.*, t. X, 169.
— Analyse des carbures pyrogénés, *Id.*, t. X, 187.
— Préparation de l'acétylène, *Id.*, t. X, 364.
— Présence de la benzine dans le gaz d'éclairage, *Id.*, t. XII, 289.
— Benzine et dipropargyle, *Id.*, t. XXIII, 188.
— Sur la chaleur de combustion des principaux carbures d'hydrogène, *Id.*, t. XXIII, 176. — Diallyle, p. 187. — Diméthyle, 229.
Berthelot et Bardy. — Transformation de l'éthylnaphtaline en acénaphtène, An. Phys. et ch., t. XXIX, 570, 4e série.
Berthelot et Jungfleisch. — Études comparatives sur la benzine perchlorée, la naphtaline perchlorée et le chlorure de Julin. An. Phys. et ch., t. XV, 330, 4e série.
— Sur les chlorures d'acétylène et le chlorure de Julin, An. Phys. et Ch., t. XXVI, 472, 4e série.
Berthelot et de Luca. — Action de l'iodure de phosphore sur la glycérine C. R., t. XXXIX, p. 745 et 748; et An. Phys. et chim., t. XLIII, p. 257; 1855.
— Propylène et dérivés iodés, An. Phys. et ch., t. XLIII, 257, 3e série.
— Allylène et éthers allyliques, *Id.*, t. XLVIII, 286.
Biedermann. Sur le gaultérylène, S. ch., t. XXVI, 278.
Biedermann et Oppenheim. — Dibromure de térébène, J. Ph. et Ch., t. XVI, 392, 4e série.
Bielohoubeck. — Action du chlore sur le propylène, S. ch., t. XXVII, 219.
Bigot et Fittig. — Synthèse des carbures benzéniques, S. ch., t. VIII, 346.
Biot. Essences de citron et de térébenthine, C. R., t. II, 540.
Birbaum. Combinaisons de l'éthylène et de ses homologues avec le protochlorure de platine. J. Ph. et ch., t. VII, 231, 4e série.
Bistrow. Action de l'acétylène sur le sang, S. ch., t. XII, 265.
Blatzbeker. Benzyliosoxylène, S. ch., t. XXVIII, 109.
Bljuducho. Iodure de méthylène, S. ch., t. XVI, 285.
Blochmann. Dosage de l'acétylène et acétylure cuivreux, S. ch., t. XXII, 172.
Blumenthal. Acénaphtylène, S. ch., t. XXIII, 326.
Boettinger. Rapports entre les dérivés bi et trisubstitués de la benzine, S. ch., t. XXIV, 30.
— Action du chlorure de thionyle sur $C^{12}H^6$, t. XXXII, 31.
Bogomoleta. Prép. du bromure de triméthylène, S. ch., t. XXX, 23.
Bolley. Moyen de découvrir l'essence de térébenthine dans le naphte, J. Ph. et ch., t. XXV, 3e série.
— Nitration de l'anthracène, S. ch., t. XIV, 457.
Bonnet. Sur un nouveau mode de formation du chloroforme, C. R., t. IV, 199.
Borodine. Sur le benzyle, P. S. ch., t. IV, 433.
Borsch et Fittig. — Transformation de l'acétone en allylène, An. Phys. et ch., t. V, 590.
Bouchardat (A.). — Recherches sur l'iodoforme, C.R., t. III, 495.
Bouchardat (G.). — Transformation de l'acétone en hydrure d'hexylène (Dipropyle), C. R., t. LXXIV, 809.
— Sur la synthèse d'un terpilène ou carbure camphénique, C. R., t. LXXX, 1446.
— Sur la transformation du valérylène en terpilène, C. R., t. LXXXIX, 654.
— Sur l'identité de l'hydrate de diisoprène et de caoutchine avec la terpine, C. R., t. LXXXIX, 361.
— Action de l'acide sulfurique sur l'amylène bromé, C. R., t. XCIII, 316.
Bouis. Sur le caprylène, An. Phys. et ch., t. XLIV, 114.
Bourg. Nouveau carbure de goudron de houille, S. ch., t. XXXVI, 100.
Bourgoin. Électrolyse des acides organiques, An. Phys. et ch., t. XIV, 998 et 1114, 3e série.
— Action du brome sur l'acide bibromosuccinique : Hydrure d'éthylène tétrabromé, C. R., t. LXXVI, 374.
— Isomérie du perbromure d'acétylène avec l'hydrure d'éthylène tétrabromé, An. Phys. et ch., t. III, 421; 1874.

Bourgoin. Préparation de l'éthylène perchloré, Ann. Phys. et ch., t. VI, 142.
— Action du Cl. et du Br. sur le perbromure d'acétylène, *Id.*, t. IV, 423.
— Éthylène chlorobromé : isomérie de son chlorure avec le bibromure d'éthylène perchloré, *Id.*, t. VI, 136.
— Falsification de l'essence d'amandes amères par la nitrobenzine, S. ch., t. XVII, p. 243.
— Analyse quantitative d'un mélange d'essence d'amandes amères et de nitrobenzine, S. ch., t. XVIII, p. 113.
— Sur les radicaux organiques, S. ch., t. VIII, p. 74.
— Action de Br sur le bromure d'éthylène, S. ch., t. XXIII, 289.
— Sur le perbromure d'acétylène bromé, C. R., t. LXXX, 325.
— Identité des dérivés bromés de l'hydrure d'éthylène tétrabromé avec ceux du perbromure d'acétylène, C. R., t. LXXX, p. 666.
— Transformation de l'acide pyrotartrique en bromhydrate d'éthylène tribromé, C. R., t. LXXXIV, 776.
— Formation de l'allylène aux dépens de l'anhydride bromocitrapyrotartrique, C. R., t. LXXXV, 710.
— Recherche du méthylène, C. R., t. XC, 608.
— Action ultime du brome sur l'acide malonique : bromoforme, C. R., t. XCI, 121.
Bourgoin et Reboul. — Rech. sur le propylène normal, C. R., t. LXXXIV, 1395.
Boussingault. Mémoire sur les bitumes, C. R., t. III, 375, et An. Phys. et ch., Pétrolène, t. LXIV, 141; 1837, et t. LXXI, 413; 1839.
Boutlerow. Rech. sur l'iodure de méthylène, C. R., t. XLVI.
— Sur un nouveau mode de formation de l'éthylène et de ses homologues, C. R., t. LIII, 247.
— Sur quelques carbures de la série $C^{2n}H^{2n}$, An. Phys. et ch., t. XV, 430.
— Sur l'iodoforme, J. Ph. et ch., t. XXXIX, 76, 3e série.
— Fixation de l'acide hypochloreux sur l'isobutylène, S. ch., t. XXVI, 439.
— Dérivés de l'isobutylène, S. ch., t. XXVII, 370.
— Sur l'isodibutylène, S. ch., t. XXX, 188 ; t. XXXVIII, p. 553.
Boutlerow et Gorgainow. — Hydrocarbures éthyléniques, J. Ph. et ch., t. XIX, 175, 4e série.
Boutlerow et Ossokin. — Structure chimique de l'éthylène, An. Phys. et ch., t. XV, 427.
Brandes et Henry. — Sur les hydrogènes carbonés, An. Ph., et ch., t. XVIII, 66; 1821.
Breuer et Zincke. — Carbures dérivés du phénylglycol, S. ch. t. XXXII, 567 et 569.
Brueckner. — Rech. sur le mésitylène, An. Phys. et ch., t. XVI, p. 456, 4e série.
— Oxydation de l'isoxylène, S. ch., t. XXVI, 463.
Brugnatelli. Hydrogène bicarboné, Bull. J. de Ph., t. V, 187. — Sa combinaison avec l'ammoniaque, t. XIV, 136, 326 et 331.
Bruère. Transformation de la térébenthine en cymène, C. R., t. XC, 1428.
Brunner. Action de Na sur le chlorure d'éthylène monochloré, S. ch., t. XXX, 127.
Brunner et Brandenburg. — Formation de la naphtaline, S. ch., t. XXXI, 333.
Brunning. Sur le camphène de l'essence de girofle, J. Ph. et ch., t. XXXIV, 454, 3e série.
— Action de la potasse sur l'iodoforme, *Id.*, t. XXXVII, 398.
Bruylants. Prépar. des carbures acétyléniques par les aldéhydes et les acétones, S. ch., t. XXIV, 381, 383.
Buchner. Diphényle dans le goudron, S. ch., t. XXIV, 311.
Buddle. Dégagement du grisou dans les mines, C. R., t. II, 323 et 509.
Buff. Sur la constitution et la nature chimique des carbures d'hydrogène, An. Phys. et ch., t. L, 180, 3e série.
— Sur l'α-amylène et sur l'α-hexylène, *Id.*, t. XVII, 464, 4e série.
Bunge. Action du bioxyde d'azote sur le terpène, S. ch., t. XIII, 272.
Bunte. Action des sulfites sur le chlorure d'éthylidène, S. ch., t. XXI, 449.
Burg. Nouvel hydrocarbure de goudron, J. Ph. et ch., t. IV, 281, 5e série (Picène).
Busson, Dumourier et Rouen. — Rech. sur l'éclairage par les huiles essentielles de houille de schiste, etc., C. R., t. XVII, 1842.
Bussy. Rapport sur l'essence de thym, C. R., t. XXXIX, 723.
Cahours. Sur un nouveau carbure dérivé de l'essence de pommes de terre, C. R., t. VI, 656.
— Rech. sur l'essence d'anis, C. R., t. XV, 804.
— Action de l'acide sulfurique sur les cumènes nitrés, C. R., t. XXVI, 315.
— Action du Cl et du Br sur les carbures éthyléniques, C. R., t. XXXI, 291.
— Action du Cl sur le toluène, C. R., t. LVI, 386.
— Nouveaux dérivés du propyle et du butyle. C. R., t. LXXVII, 745 et 1403, et t. LXXVI, p. 133.
— Amylène, mésitylène et citrène, An. Phys. et ch., t. LXX, p. 93 et 101; 1839.

Cahours. Cumène nitré et binitré, J. Ph. et Ch., t. XIV, 435, 3e série.
Cahours et Demarçay. — Sur les carbures qui prennent naissance dans la distillation des acides gras en présence de la vapeur d'eau., C. R., t. LXXX, 1568.
Cahours et Gerhardt. — Sur l'essence de cumin, C. R., t. XI, 900 ; et An. Phys. et ch., t. I, p. 102; 1841.
Cahours et Pelouze. — Rech. sur l'hydrure de caproylène, C. R., t. LIV, 1241.
Cailletet. Liquéfaction de l'acétylène. J. Ph. et Ch., t. XXVII, 88, 4e série.
Cailliot. Étude sur l'essence de térébenthine, An. Phys. et ch., t. XXI, 27.
— Oxydation de l'essence de térébenthine par l'acide nitrique, J. Ph. et ch., t. XI, 248, 2e série.
Camelutti. Ethylnaphtaline, S. ch., t. XXXVI, 247.
Cannizaro. Sur la transformation du toluène en alcool benzoïque et alcool toluique, C. R., t. XLI, 517.
— Sur le toluène bromé, An. Phys. et ch., t. X, 503, 4e série.
Capitaine et Soubeiran. — Essence de térébenthine et isomères, C. R., t. IX, 654.
Carius. Addition de l'acide hypochloreux et de l'eau oxygénée, An. Phys. et ch., t. LXIX, 112.
— Solubilités de quelques carbures, *Id.*, t. XLVII, 418; 1856.
— Synthèse de l'amylglycol, An. Phys. et ch., t. I, 492.
— Transf. de la benzine en hexylène, *Id.*, t. VI, 473, 4e série.
— Transf. de la benzine en acide paratartrique, *Id.*, t. XVII, 425.
— Action de l'acide chloreux sur la benzine, J. Ph. et ch., t. VII, 441, 4e série.]
Carnelly. Action de la chaleur sur des vapeurs mélangées de benzine et de toluène, S. ch., t. XXXVII, 153.
Carstangen. Action de l'oxychlorure de chrome sur la benzine, J. Ph. et ch., t. XII, 157, 4e série.
— Acétylène et allylène, S. ch., t. XVII. 121.
Caventou. Sur les bromures d'éthylène bromés, C. R., LII, 1330.
— Sur un isomère du bromure de butylène bibromé et sur les dérivés bromés du bromure d'éthylène, C. R., t. LVI, 646.
— Sur un carbure de la série hexylique, C. R., t. LIX, 1864.
— Sur un nouveau carbure et ses combinaisons avec le brome, C. R., t. LVI, 712.
— Tétrabromure de crotonylène, S. ch., t. XXIV, 1.
Chautard. Formation du chloroforme à l'aide du chlorure de chaux et de l'essence de térébenthine, C. R.. t. XXXII, 671.
Chichkoff. Sur le nitroforme, C, R., t, XLV, 144.
Chojnacki. Synthèse du phénylallyle, C. R., t. LXXVI, 1413.
— Combinsisons de l'éthylène avec les bromures de fer et de platine, S. ch., t. XV, 68.
Christomanos. — Diphényle, S. ch., t. XXVI, 296.
Church. Transformation de la benzine en phénol et en acide benzoïque, An. Phys. et ch., t. LXVIII, 3e série, 502.
— Chloruration des carbures par le bichromate de potassium et HCl, S. ch., 1863. p. 460.
— Dérivés chlorés des homologues de la benzine et cyanure de xylényle, P. S. ch., t. III, 329.
Chydénius. Comp. bromés et chlorés du cétène, C. R., t. LXIV, 180.
— Oxydation de la benzine, A. S. ch., t. III, 142.
Ciampini. Comb. du mercure et du benzyle, C. R., t. LXI, 861.
Clark. Extraction de l'anthracène, S. ch., t. XIX, 383.
Clarck et Fritzche. — Sur le rétène, J. Ph. et ch., t. XL, 231, 3e série.
Clary. Préparation de l'iodoforme, J. Ph. et ch., t. VI, 51. 3e série.
Claus. Préparation du propylène, J. Ph. et ch., t. XXV, 256, 4e série.
— Acides sulfoniques du paracymène, S. ch., t. XXXVII, 279.
Clermont (Ph. de). — Action de $C^2O^2Cl^2$ sur l'hydrure d'octyle. S. ch., t. XVI, 5.
Cloëz. Sur la nature des carbures produits par l'action des acides sur la fonte blanche miroitante, C. R., t. LXXXV, 1003.
— Production des carbures par l'action de l'eau sur un alliage carburé de fer et de manganèse, *Id.*, t. LXXXVI, 1248.
Cloëz et Guignet. — Dérivés oxydés de la nitrobenzine, C. R., t. LII, 104.
Colomba et Paterno. — Dérivés du cymène, J. Ph. et ch., t. XXVII, 76, 4e série.
Commines de Marcilly. — Sur les gaz de la houille, C. R., t. LIV, 1273.
Coquillion. Action du Pt et du Pd sur les carbures, C. R. ,t. LXXVII, 444, et t. LXXX, 1089.
— Procédé pour doser le grisou, C. R., t. LXXXIII, 394.
— Action de la vapeur d'eau sur les carbures, au rouge, C. R., t. LXXXVI, 1197.
— Dissociation des carbures par le fil de platine, J Ph. et ch., t. XXVII, 275-451 ; et t. XXIX, 235, 4e série.

Couper. Recherches sur la benzine, C. R., t. XLV, 230, et An. Phys. et ch., t. LII, 309, 3e série.
Crafts. Sur le sulfure d'éthylène et sur une combinaison qu'il forme avec Br, C. R., t. LIV, 1177.
— Oxydation du sulfure d'éthylène, C. R., t. LV, 332.
— Action de l'oxychlorure de carbone sur le toluène en présence de Al^2Cl^6, C. R., t, LXXXV, 1163.
Crafts et Ladenburg. — Sur le silicichloroforme, An. Phys. et ch., t. XXXIII, 430.
Crova. Formation de l'acétylure de cuivre dans des tubes ayant servi à la conduite du gaz d'éclairage, C. R., t. LV, 425.
Curie. Fabrication de l'anthracène, S. ch., t. XXV, 571.
Damoiseau. Sur une nouvelle méthode de substitution du Cl et du Br dans les corps organiques, C. R., t. LXXXIII, 60.
— Bromoforme et iodoforme, C. R., t. XCII, 42.
Darling. Diméthyle, S. ch., t. XI, 314.
Darmstaeder. Dinitronaphtaline, S. ch., t. XII, 312 et 479.
Davis. Extraction de l'anthracène pur, S. ch., t. XXIII, 42.
Delachanel et Vincent. — Composition des benzines brutes, J. Ph. et ch., t. I, 436; 1880.
Delalande. Acide dérivé du camphogène, An. Ph. et ch., t. I, 368; 1841.
Demole. Transformation des carbures bromés éthyléniques en bromures d'acides de la série grasse par fixation directe d'oxygène, C. R., 542, t. LXXXVI.
— Constitution de l'éthylène bibromé, C. R., t. LXXXIX, 905.
— Sur le nitrobutane, S. ch., t. XXII, 453.
— Action du bromure d'éthylène sur l'alcool, S. ch., XXIII, 8.
Denzel. Dérivés chlorobromés de l'éthylène et de l'éthane, S. ch., t. XXXII, 186, et t. XXXIV, 482.
Despretz. Hydrogène bicarboné solide B, J. Ph. et ch., t. XIV, 320, et t. XV, 62.
Deville. Action du Cl sur l'essence de térébenthine, C. R., t. IX, 824.
— Rech. sur cette essence, C. R., t. X, 106; t. XI, 144, 184 et 394 et An. Phys. et ch., t. LXXV, 39; 1840.
Étude sur le baume de Tolu, C. R., t. XIII, 476; t. XXVIII, 424 et 505; An. Phys. et ch., t. XXI, 27, et t. XXVII, 80, 2e série.
— Rech. sur les résines, An. Phys. et ch., t. III, 151, 2e série.
— Solubilité de S dans la benzine, C. R., t. XLVII, 105; 1856.
Diehl. Dérivés chlorés et bromés de l'anthracène, S. ch., t. XXX, 391.
Dmochowski. Méthylbromotoluène, S. ch., t. XVIII, 78.
Doebner. Dérivés du diphényle, S. ch., t. XXII, 389.
Doerr. Action de Zn sur la nitronaphtaline, S. ch., t. XIV, 322.
— Diphénylméthane, S. ch., t. XVIII, p. 504.
Domac. Hexylène de la mannite, S. ch., t. XXXVI, 330.
Dorp (A. Van). — Diméthylanthracène, S. ch., t. XVIII, 404; Synthèse de l'anthracène, t. XIX, 259.
Dorsett. Extraction de l'anthracène, S. ch., t. XX, 430.
Dumas. Théorie des substitutions, C. R., t. X, 149.
— Action de Cl sur C^2H^4, C. R., t. X, 125.
— Rech. sur la napthaline, An, Phys. et ch., t. L, 182; 1832.
Dumas et Cloëz. — Carbures éthyléniques produits dans l'action d'un acide sur la fonte et l'acier, C. R., t. LXXVIII, 1514.
Dumas et Péligot. — Cétène, C. R.. t. II, 405.
Dumas et Stas. — Analyse de la naphtaline, t. I, 40; 1841.
Dumeicher. Action de Al^2Cl^6 sur la benzine monobromée, S. ch., t. XXXVII, 354.
Dusart. Dérivés de la napthaline, An. Phys. et ch., t. XLV, 332.
Ebelmen. Rech. sur la composition des gaz des hauts fourneaux, C. R., t. XIV, 110 et 174.
— Rech. sur la carbonisation du bois, C. R., t. XVI, 729.
Eisenstuck. Carbures du naphte, P. S. ch., t. II, 176.
Ekstrand. Sur le rétène, S. ch., t. XXIV, 55; 1875.
Elisafoff. Cétène, S. ch., t. XXI, 303 et 416.
Eltekoff. Amylène, S. ch., t. XXVIII, 106.
— Hydrocarbures $C^{2n}H^{2n}$, S. ch., t. XXIX, 210, 369 et 536.
Eltekoff et Lagermark. — Action de l'acide sulfurique sur l'acétylène, S. ch., t. XXXI, 489
Eugelbrech. Dérivés du chlorotoluène, S. ch., t. XXII, 566.
Engelhardt. Diphényle, S. ch., t. XVI, 525, et t. XIX, 565.
Engler. Tétraphényléthane, S. ch., t. XXXII, 329.
Engler et Berthold. — Triphénylbenzine, S. ch., t. XXIII, 321.

Erlenmeyer. Combinaisons hexyliques, An. Phys. et ch., t. LXV, 364; t. LXVIII, 365.
— Sur l'iodocyanamylène, *id.*, t. II, 492, 4e série.
Erlenmeyer et Kayser. — Sur les deux isomères $C^6H^6Br^2$, S. ch., t. XXXIV, 159.
Ermolaiew. Nouvel amylène, J. Ph. et ch., t. XVI, 318, 4e série, et S. ch., t. XVI, 301.
Ernst et Fittig. — Sur le méthylxylène et l'éthylxylène, An. Phys. et ch., t. IX, 522, 4e série.
Essner. Benzine, amylène et Al^2Cl^6, S. ch., t. XXXVI, 212.
Etard. Préparation de l'amylène, J. Ph. et ch., t. XXVIII, 38, 4e série.
Evre (St). Sur un nouveau dérivé de l'iodoforme, C. R., t. XXVII, 1848.
— Sur divers carbures provenant de l'huile de schiste, C. R., t. XXIX, 339.
Faraday. Sur de nouveaux carbures d'hydrogène, An. Phys. et ch., t. XXX, 269; 1825.
Faust et Homeyer. — Cymène et essence de semen-contra, S. ch., t. XXIV, 31.
Febvre. Cymène de l'essence de serpollet, C. R., t. XCII, 1290.
Fenner. Anthracène, S. ch., t. XVIII, 383.
Ferber et Fittig. — Cymène du camphre et de l'essence de camomille, J. Ph. et Ch., t. III, 157, 4e série.
Fischer. Méthylanthracène et dérivés, S. ch., t. XXV, p. 36.
— Dérivés chlorés de la naphtaline, S. ch., t. XXXI, 331.
— Triphénylméthane, S. ch., t. XXXVII, 369.
— Acide phénanthréno-disulfurique, S. ch., t. XXXV, p. 198.
Fischer et Gebhard. — Fluoranthène, S. ch., t. XXXII, 239.
Fischer et Liepmann. — Fluoranthrène, S. ch., t. XXXII, 601.
Fischer et Schmith. — Diphénylène-méthane, S. ch., t. XXXII, 327.
Fittica. Cymène et thiocymol, S. ch., t. XX, 558, et t. XXII, 403.
Fittig. Distillation sèche des acétates, An. Phys. et ch., t. LV, 241, 3e série.
— Oxydation du toluène, *id.*, t. LXIV, 360, 3e série.
— Sur la benzine monobromée, *id.*, t. LXV, 240, 3e série.
— Sur le méthylbenzyle, *id.*, t. IV, 502, 4e série.
— Sur le mésitylène, *id.*, t. X, 496, 4e série.
— Sur le pseudo-cumène et ses dérivés, *id.*, t. XVI, 451.
— Dérivés bromés du toluène, *id.*, t. XVI, 456.
— Réduction de la paranitrobromobenzine, S. ch., t. XXIV, 304.
Fittig et Ahrens. — Sur le xylène du goudron de houille et sur le méthyltoluène de synthèse, An. Phys. et ch., t. XVI, 451, 4e série.
Fittig et Furtenbach. Oxydation du mésitylène, An. Phys. et ch., t. XVII, 452, 4e série.
Fittig et Hoogewerff. Dérivés du mésitylène, *id.*, t. XIX, 450.
Fittig et König. Éthylbenzine et diéthylbenzine, *id.* t. XIV, 464.
Fittig et Pfelfer. Transf. du glycide dichlorhydrique en C^6H^4, *id.*, t. VI, 494.
Fittig et Schœffer. Propylbenzine et propyltoluène, *id.*, t. XVIII, 451.
Fittig et Storer. Rech. sur le mésitylène, *id.*, t. XVI, 448.
Fittig et Tollens. Synthèse des carbures benzéniques, *id.*, t. III, 457.
Fittig et Velguth. Sur l'isoxylène, *id.*, t. XVI, 446.
Fittig et Gebhardt. — Sur le fluoranthrène, nouveau carbure, S. ch., t. XXX, 548, et t. XXXII, p. 239.
Fittig et Glinzer. Méthylbenzine, S. ch., t. IV, 36.
Fittig et Liepmann. Fluoranthène, S. ch., t. XXXII, 601.
Fittig et Remsen. Homologues de la naphtaline, S. ch., t. XII, 154, et t. XIV, 456.
Fittig et Ostermayer. Phénanthrène, S. ch., t. XX, 216.
Flavitzky. Transf. de l'amylène en alcool amylique, S. ch., t. IX, 309.
— Sur l'amylène, S. ch., t. XX, 372.
— Isomérie des amylènes, S. ch., t. XXIII, 453.
— Structure des terpènes, S. ch., t. XXX, 453.
— Térébenthènes, S. ch., t. XXXIII, 162, 296, et t. XXXIV, 342.
Flavitzky et Kriloff. — Valérylènes, S. ch., t. XXVIII, 347, et t. XXIX, 214.
— — Pseudopropylacétène, S. ch., t. XXX, 533.
Fleischer. Action du toluène chloré sur l'aniline, An. Phys. et ch., t. VIII, 500, 4e série.
— Sulfure de toluène, S. ch., t. VII, 344. — Thionessal, t. IX, 238.
Fontaine. Éthylène bibromé, C. R., t. LXX, 1361.
Forchammer. Altération lente de l'essence de térébenthine, J. Ph. et ch., t. I, 127, 3e série.
Forst. Préparation du stilbène, S. ch., t. XXV, 467.
Fourcroy. Sur 3 espèces d'hydrogène carboné, découverts par des chimistes hollandais, An. Phys. et ch., t. XXI, 48; 1797.
Frankland. Inflammation du gaz d'éclairage, *id.*, t. XLIII, 249, 3e série.
Freund. Sur le triméthylène, S. ch., t. XXXVII, 217.
Fremy. Oléène et Elaène, An. Phys. et ch., t. LXV, p. 143; 1837.

Friedel. Nouveau mode de form. de l'allylène, C. R., t. LIX, 294.
— Action du Br. sur l'iodure d'isopropyle, C. R., t. LX, 346.
— Sur un nouveau mode de production de l'acétényIbenzine et sur les homologues de l'acétylène, C. R., t. 67, 1192.
— Sur les propylènes chlorés, C. R., t. 73, 955 et 1379.
— Sur les corps isomériques, C^4H^4IBr, C. R., t. LXXIX, 164.
— Préparation de l'allylène, S. ch., t. II, 96.
— Isomère du valérylène, S. ch., t. XI, 3.
— Chlorobromure de carbone, S. ch., t. XX, 481.
Friedel et Ador. — Sur le durol (α-tétraméthylbenzine), C. R., t. LXXXVIII, 880.
Friedel et Balsohn. — Transformation du styrolène bromé en méthylbenzoyle, S. ch., t. XXXII, 114 et 613.
— Oxydation ménagée de l'éthylbenzine, S. ch., t. XXXII, 547 et 615.
— Action de Al^2Cl^6 sur le toluène et $C^4H^4Br^2$, S. ch., t. XXXV, 52.
— Action de l'acide sulfurique sur le phénylacétène, S. ch., t. XXXV, 55.
Friedel et Crafts. — Sur une nouvelle méthode de synthèses d'hydrocarbures, d'acétones, etc., C. R., t. LXXXIV, 1392 et 1450, et t. LXXXV, 74.
— Benzine : fixation directe de C^2O^4-S^2O^4, etc., C. R., t. LXXXVI, 1368.
— Benzine et toluène : fixation directe de O et S ; C. R., t. LXXXVI, 884.
— Synthèse de l'hexaméthylbenzine, C. R., t. XCI, 257.
— Carbures benzéniques et anhydride phtalique, C. R., t. XCII, 833, et S. ch., t. XXIX, 2, 49, 99, 338, 434, 481, 530, et t. XXX, 2, 146.
— Fixation du méthyle sur la diméthylaniline en présence de Al^2Cl^6, S. ch., t. XXXI, 194.
— Sur le triphénylméthane, t. XXXVII, p. 6.
Friedel et Ladenburg. — Nouvel hydrocarbure ($C^{14}H^{16}$). C. R., t. LXIII, 1083.
Friedel et Silva. — Sur un 3e propylène bichloré, C. R., t. LXXV, 81.
— Synthèse de la glycérine en partant du propylène, id., t. LXVI, 1594.
— Chlorobromure de propylène, S. ch., t. XIII, 484.
— Propylène chloré, S. ch., t. XV, p. 4.
— Action du chlorure d'iode sur le chloroforme, S. ch., t. XV, 6 ; t. XVII, 98, 193-242-532-537.
Friese. Nitrométhane, S. ch., t. XXVI, 358.
Fritzsche. Comb. des carbures avec l'acide picrique, C. R., t. XLVII, 723 ; et t. LIV, 910.
— Carbures du goudron de houille, t. LXIV, 1035.
— Phosène, anthracène, etc., C. R., t. LXVII, 1105.
— Carbures des goudrons : chrysogène, S. ch., t. VI, 474.
— Anthracène, S. ch., t. VIII, 191. — Phosène et anthracène, t. XII, 414.
Froté. Sur la naphtaline benzylée, C. R., t. LXVI, 639.
Gabriel. Dérivés du diphényle, S. ch., t. XXXV, p. 186 ; t. XXXVI, p. 240.
— Dérivés iodés azoïques de la benzine, S. ch., t. XXVIII, 30.
Gagarine. Bromoiodures d'éthylène, S. ch., t. XXII, 354.
Gal. Dérivés nitrés des carbures $C^{2n}H^{2n}$. C. R., t. LXXVI, 1354.
Cay-Lussac et Rivière. — Décomposition des essences par la chaleur, C. R., t. XII, 125.
Gegerfeld. Action de l'acide hypochloreux sur le chlorure d'éthylène, S. ch., t. XIV, 243, et t. XX, 450.
Gehren et Smith. — Sur la fluobenzine, An. Phys. et ch., t. XXIII, 113, 4e série.
Geibel et Buff. — Homologues de l'éthylène obtenus par le chlorure d'hexylène, S. ch., t. X, 395.
Gerhardt. Cymène des essences de cumin et de rue, C. R , t. XXVI, 225.
— Action de PhO^5 sur l'hellénine : helléuène, An. Phys. et ch., t. LXXII, 81 ; 1837.
— Sur le point d'ébullition des carbures d'hydrogène, *id.*, t. XIV, 107, 3e série.
— Rech. sur les essences, id., t. XXIV, 96, 3e série.
Gerhardt et Cahours. — Identité du camphogène et du cymène, *id.*, t. I, 372 ; 1844.
Gerichten. Nitrocymène solide ; chloro et bromodinitrocymène, S. ch., t. XXXII, 63.
Terpène de l'essence de persil, S. ch., t. XXVI, 461.
— Cymène, S. ch., t. XXIX, 522 ; — chlorocymène, *id.*, t. XXX, 450.
Geuther et Schultze. — Dérivés chlorés du chlorure d'éthyle, S. ch., t. XV, 220.
Geuther. Nitréthane, S. ch., t. XXIV, 28.
Gill et Meusell. — Oxydation de la paraffine, S. ch., t. XII, 289.
Giraldès. Emploi de l'amylène comme anesthésique, C R., t. XLIV, 492.
Gladstone. Cymènes de diverses origines, S. ch., t. XX, 562.
Gladstone et Tribe. — Action du couple Zn-Cu sur le chloroforme, S. ch., t. XXIV, 474.
Glaser. Sur l'acétènylbenzine, nouvel hydrocarbure de la série aromatique, C. R., t. LXVII, 906.
Dérivés bromés de la naphtaline, S. ch., t. V, 365.
Gosdschmidt. — Synthèses d'hydrocarbures, S. ch., t. XXXVIII, p. 420.

Haubst. Dérivés du valérylène, S. ch., t. XXVI, 190.
Hawliczek et Lippmann. — Paraffine ; eckosylène, J. Ph. et ch., t. I, p. 111. 5e série.
Hayduck. Sur le phénanthrène, An. phys. et ch., t. 1, 547. 5e série.
Hecht. Produits d'oxydation de l'hexylène, S. ch., t. XXXI, 445.
— Sur l'hexoylène, S. ch., t. XXXI, 552.
— Oxydation de l'iodure d'hexylène-β, du bromure d'hexylène et de l'hexylène monobromé, S. ch., t. XXXII, 158.
Hecht et Strauss. — Hexylène normal, S. ch., t. XXII, 367.
Hempel. Produits d'oxydation de l'essence de térébenthine, J. Ph. et ch., t. XXII, 398, 4e série ; et S. ch., t. XXIV, 310.
— Distillation sèche du cinnamate de cuivre, id., t. XI, p. 142, 3e série.
Hémilian. Synthèse du triphénylméthane, S. ch., t. XXIII, 371.
— Structure du carbure $C^{38}H^{14}$, S. ch., t. XXX, 24.
— Constitution d'un carbure dérivé du triphénylméthane chloré, S. ch., t. XXXII, 323.
Henry. Combinaisons directes du chlorure d'iode avec les composés allyliques, C. R., t. LXX, 864.
— Produit d'addition du propylène et de l'acide hypochloreux, C. R., t. LXXIX, 1203 et 1258.
— Sur un nouveau carbure non saturé, hexavalent, le diallylène ($C^{12}H^{6}$). C. R., t. LXXXVII, 171 ; et J. Ph. et ch., t. XXIX, 151, 4e série.
— Diallyle et diallylène, S. ch., t. XXX, 50 et 97.
Hepp. Bichlorure de méthylène, J. Ph. et ch., t. X, 232, 4e série.
— Combinaisons de la chlorobenzine et de la chloraldéhyde. S. ch., t. XXI, 504. — Diphénylléthylène et dicrésyléthylène, t. XXIV, p. 35.
— Comb. de la chloraldéhyde avec les carbures aromatiques, S. ch., t. XVIV, 34.
— Comb. de la benzine avec le chloral crotonique, S. ch., t. XXIV, 37.
— Trinitrobenzine, S. ch., t. XXVI, 377 ; et t. XXX, p. 4.
— Di et trinitrobenzine, S. ch., t. XXXVI, 376.
Hermann. Action de l'acide chloreux sur la naphtaline, S. ch., t. XI. 166.
Herzig. Action de l'acide sulfurique sur les mono-di et tribromo-benzines. S. ch., t. XXXVI, 456.
Heyl. Hexachlroure de benzine, S. ch., t. XVI, 309.
Hilkenkamp. Produits de la décomposition de la nitrobenzine et du nitrotoluène par le sulfite d'ammoniaque, An. Phys. et ch., t. XLV, 344, 3e série.
Hinrichs. Structure de la benzine et du térébène, C. R., t. LXXX, 47.
Hlasiwetz. Sur l'iodoforme, J. Ph. et ch., t. XXXVII, 152, 3e série.
Hogdes. Paraffine, S. ch., t. XVIII, 286.
Hoft (Van't). Chlorobromure de carbone, S. ch.. t. XXVIII, 370.
Hoffmann. Action du chloroforme sur l'aniline, C. R., t. XLVII, 352.
— Chloroforme ; nouvelle série d'homologues de l'acide cyanhydrique, C. R., t. LXV, 335, 389, 448 et 484.
Prép. du diiodure de méthylène, An. Phys. et ch., t. LXI, 224, 3e série.
— Sur la benzine, J. Ph. et ch., t. IX, 68, 3e série.
— Bichlorure de carbone, id., t. XXXIII, 467, 3e série.
— Sur les hydrocarbures, id., t. XV, 474, 4e série.
— Transf. moléculaire de l'éthylène bromé, P. S. ch., t. III, 65.
Holtmeyer. Dérivés sulfurés du mésitylène, S. ch., t. X, 37.
— Transf. de l'oxyde de mésitylène en mésitylène, id. p. 39.
Houzeau. Absence de l'ozone dans l'essence de térébenthine oxydée, P. S. ch., t. II, 201 ; et A. S. ch., t. II, 153.
— Ozobenzine, t. XIX, 408 ; et C. R., t. LXXV, 572.
Hübner. Fabrication de la paraffine, S. ch., t. X, 331.
— Constitution de la benzine et bromonitrobenzine. S. ch., t. XIV. 447.
Hübner et Bente. — Chlorure de benzylidène, S. ch , t. XX, 554.
Hübner et Majert. — Chlorotoluène solide, S. ch., t. XX, 458.
Hübner et Post. — Toluènes bromés, S. ch., t. XXI, 459 ; et t. XVIII, 80.
Hübner et Wallach. — Bromotoluène solide, S. ch., t. XII, 310.
Humbert. Solubilité de l'iodoforme dans C^2S^4, J. Ph. et ch., t. XXVI, 194 ; t. XXIX, 352 ; 3e série.
Huraut. Nouvelle préparation du chloroforme, C. R., t. XXVI, 103.
Irelan. Cyanure de phénylène, S. ch., t. XII, 310.
Jacobsen. Synth. du cumène, S. ch., t. XXVI, 173. — Triméthylbenzine, 393.
— Xylènes, S. ch., t. XXIX, 326. — Cumène de la phorone, t. XXX, 137.

Laurent. Sur le chrysène, nouveau carbure d'hydrogène, C. R., t. V, 718.
— Sur le pyrène, nouveau carbure d'hydrogène, C. R., t. V, 803.
— Composés chlorés de la naphtaline, *id.* 876.
— Acide chloronaphtalique, C. R., t. X, 947; — Anthracène, 136; — Rech. sur la naphtaline, *id.* 464, 754, 947.
— Essence d'estragon, C. R., t XII, 764. — Anis, etc., *id.* 1213. — Naphtaline, t. XII, 1193.
— Sur le phényle, nouveau carbure découvert dans l'huile du gaz d'éclairage de la houille, C. R., t. XII, 430.
— Comp. chlorés de la naphtaline, C. R., t. XIV, 848.
— Dérivés du benzène : découverte du stilbène, C. R., t. XVIII, 187.
— Nouvelles combinaisons naphtaliques, C. R., t. XXI, 25.
— Note sur le styrol et ses dérivés, C. R., t. XXII, 790.
— Sur de nouveaux dérivés chlorés et bromés de carbures d'hydrogène, An. Phys. et ch., t. LIX, 196; 1835.
— Chlorures anthracéniques, *Id.*, t. LXII, 411.
— Chrysène, *Id.*, t. LXVI, 136; et t. LXXII, 426. — Idrialène, camphène, etc., 315.
— Action du Cl sur la liqueur des Hollandais et quelques éthers, *Id.*, t. LXIII, 377, et t. LXIV, 328; 1837.
— Mémoire sur le phényle et ses dérivés, t. III, 195, 3e série.
— Combinaisons chlorées du styrol, *Id.*, t. X, 389, 3e série.
Laurent et Gerhardt. — Rech. sur la série diphénique (Phène ou Benzine), C. R., t. XXIX, 489.
Lauterbach. Formation du nitréthane, S. ch., t. XXXI, 412.
Lauterman et Aguiar. — Trinitro et tétranitronaphtaline, S. ch., t. I, 321 et 431.
Lauth. Recherches sur le chlorure de benzyle, C. R., t. LXIII, 918.
— Action du sodium sur la benzine, S. ch., t. IV, 3.
— Dérivés chlorés et bromés du toluène, S. ch., t. V, 347.
— Dérivés chlorés du xylène, S. ch., t. VII, 99 et 233.
Lea. Sur la naphtaline, J. Ph. et ch., t. XLIII, 332, 3e série.
Lebedeff. Condensation de l'amylène, S. ch., t. XXIV, 457.
Lebel. Sur une réaction des homologues de l'éthylène pour expliquer leur absence des pétroles naturels, C. R., t. LXXXI, 967.
— Réactions de HCl sur deux butylènes isomériques et sur les olélines en général, C. R., t. LXXXV, 852.
— Hydrocarbures de Pechelbronn, S. ch., t. XVII, p. 3.
— Sur l'amylène, S. ch., t. XXV, 545.
— Préparation du propylène, S. ch., t, XXXI, 49.
Lebel et Green. — Action du chlorure de zinc sur l'alcool butylique : diméthyléthylène, C. R., t. LXXXIX, 413; et S. ch., t. XXIX, 306.
Leeds. Benzine : Action de O et HO^2 — S. ch., t. XXXVI, 470.
Lefebvre. Sur quelques nouveaux carbures des pétroles d'Amérique, C. R.. t. LXVII, 1352.
Lehen. Naphtylphénylméthane, S. ch., t. XXXV, 268.
Lenoir. Action des hydrogènes sélénié et sulfuré sur le chloroforme, C. R., t. XXXIV, 547.
Lentz. Sur le dibenzyle, S. ch., t. XXVI, 306.
Lermontoff. Bromure de triméthylène, S. ch., t. XXVII, 368.
— Isobutylène, S. ch., t. XXX, 21.
Lesimple. Benzine trichlorée, S. ch., t. VI, 161, et t. X, 270.
Lestage. Épuration de l'essence de térébenthine, S. ch., t. XIX, 239.
Letts. Action de Na sur le chlorhydrate de térébenthène, S. ch., t. XXXV, 252.
Lewy. Sur la paraffine, An. Phys. et ch., t. V, 375; 1842.
Liebermann. Dérivés de l'allylène. An. Phys. et ch., t. VI, 502; 4e série.
— Dinitronaphtalines α et β, S. ch., t. XXVI, 408.
— Groupe de la naphtaline, S. ch., t. XXVIII, 309.
— Synthèse du cumène, S. ch., t. XXXIV, 692.
Liebermann et Homeyer. — Tétrachlorure de tolane, S. ch., t. XXXIV, 510.
Liebermann et Linnemann. — Combinaisons de l'anthracène avec les oxydes d'azote, S. ch, t. XXXVI, 95.
Liebermann et Palm. — Combinaisons des carbures aromatiques avec les dérivés picriques, S. ch., t. XXIV, 401.
Liebermann et Tobias. — Synt. des homologues de l'anthracène, S. ch., t. XXXVI, 608.
Limprich. Préparation facile de la liqueur des Hollandais, An. Phys. et ch., t. XLV, 376; 3e série.
— Préparation de l'œnanthylène, *Id.*, t. LIII, 50.
— Chlorure de benzylène chloré, S. ch., t. V, 125.
— Dérivés chlorés du toluène, S. ch., t. VI, 467.

Limprich et Marquardt. — Dérivés bromés du dibenzyle, S. ch., t. XII, 395.
Limprick et Hayduck. — Phénanthrène, S. ch., t. XX, 504.
Lindow. Acide xylène-sulfureux et dérivés de $C^{20}H^{16}$, S. ch., t. X, 147.
Linnemann. Transf. des carbures monobromés de la série $C^{2n}G^{2n}$ en acétones, An. Phys. et ch., t. XIII, 499.
Lippmann. Sur la synthèse du toluène diéthylé, C. R., t. LXV, 349.
.. Comb. de l'acide hypo-iodeux avec $C^{10}H^{10}$, S. ch., t. VII, 2.
— Chloroiodures de carbone, S. ch., III, 6.
Lippmann et Louguinine. — Synthèse du toluène-diéthyle, C. R., t. LXV, p. 349.
List. Hydrates d'essence de térébenthine, J. Ph. et ch., t. XV, 317 ; 3ᵉ série.
Loën. Sesquichlorure de carbone, J. Ph. et ch., t. III, 389 ; 3ᵉ série.
Loring-Jackson. — Action du Br. sur le toluène, S. ch., t. XXXV, 623.
Louguinine. Action des déshydratants sur quelques aldéhydes aromatiques; cymène, C. R., t. LXIV, 785.
— Densité des carbures benzéniques, An. Phys. et ch., t. XI, p. 453; 1867.
— Action de Na sur les bromotoluènes, S. ch., t. XVI, 131.
Louguinine et Guareschi. — Transformation du cymène en térébène, S. ch., t. XVIII, 407.
Lorenz. Préparation et dérivés du stilbène, S. ch., t. XXIII, 325.
Losanitsch. Diphényle tétranitré, S. ch., t. XV, 263.
Lossen. Oxydation de la naphtaline, J. Ph. et ch., t. VII, 314, 4ᵉ série.
— Dérivés de la naphtaline, S. ch., t. VIII, 542.
Liebermann. Comb. de l'iode avec l'allylène, S. ch., t. III, 388.
Luca (de). Rech. chimiques sur l'essence de mandarine, C. R., t. XLV, 904.
— — — sur l'essence de Citrus lumia, J. Ph. et ch., t. XXXVIII, 269; 1860.
Luck. Dosage de l'anthracène, J. ch., t. XXI, 235.
Luddens. Diphényle, S. ch., t. XXV, 415.
Luhmann. Dérivés nitrés du xylène, S. ch., t. X, 146.
Lunge et Steinkauler. — Sur un nouveau carbure d'hydrogène fourni par le Seqnoia gigantea, J. Ph. et ch., t. II, 496, 5ᵉ série.
Lupton. Solubilité de la naphtaline dans l'eau, S. ch., t. XXVI, 408.
Luynes (de). Note sur le butylène, C. R., t. LVI, 1175.
— Iodhydrate et hydrate de butylène, C. R., t. LVIII, 1089.
— Butylène dérivé de l'érythrite, S. ch., t. V, 406.
Lwoff. Carbures $C^{10}H^{12}$ ou quintanes, S. ch., t. XV, 93, et t. XVI, 300.
— Polymérisation du bromure de vinyle, S. ch., t. XXX, 25.
Maerker. Dérivés sulfurés du toluène, S. ch., t. VI, 55; t. VII, 171.
Magnus. Sur le sulfate de carbyle, An. Phys. et ch., t. LXXII, 67; 1839.
Maquenne. Action de l'ozone sur les carbures, S. ch., t. XXXVII, 298.
Marchand. Action de l'acide sulfurique sur l'alcool : huiles de vin, An. Phys. et ch., t. LXIX, 268; 1838.
— Sur le gaz oléfiant, J. Ph. et ch., t. III, 60, 3ᵉ série.
Markownikoff. — Allylène, Bull. Soc. ch., t. II, 90; 1861.
Masson. Action du chlorure de zinc sur l'alcool, An. Phys. et ch., t. LXIX, 225; 1838.
Maumené. Action de K sur la liqueur des Hollandais, C. R., t. LXVIII, 837 et 931.
— Action du sublimé sur le biiodure d'éthylène, *Id.*, 727.
Mayer. Produits de substitution de la benzine, An. Phys. et ch., t. XXV, 425; 4ᵉ série.
Meer. Dinitréthane, S. ch., t. XXV, 110 et 212.
Meister. Dosage de l'anthracène, S. ch., t. XXVII, 327.
Menestries. Action de $C^4H^4Br^2$ sur la strichnine, S. ch. P., t. V, 107.
Merrick. Action de l'essence de térébenthine sur le plomb, S. ch., t. XVII, 567.
Merz. Transf. des carbures en acides aromatiques, S. ch., t. IX, 335.
Merz et Coray. — Action des alcalis sur la nitrobenzine, S. ch., t. XVII, 64.
Merz et Weith. — Action de l'aniline sur la nitrobenzine, S. ch., t. XVIII, 354.
— Action du brome sur les paraffines, S. ch., 32, 635.
Meuzel. Action du brome sur la propylbenzine, S. ch., XXXII, 93.
Meyer. Dibromobenzine, S. ch., t. XIV, 405.
— Formation de l'acroléine par l'éthylène, S. ch., t. XXIII, 110.
— Dibromobenzines isomériques, S. ch., t. XXIV, 138.
— Dinitrobutane, S. ch., t. XXVII, 23.
— Sur la tétrabromobenzine fusible à 175 degrés, S. ch., t. XXXVII, 515.
Meyer et Rilliet. — Nitropropanes, J. de Ph. et ch., t. XXV, p. 72.
Meyer et Stueber. — Dérivés de la benzine, S. ch., t. XVII, 273.
— Hydrure d'éthylène nitré, J. Ph., t. XXV, p. 70.

Meyer et Tscherniak. — Dérivés substitués du nitropropane, S. ch., t. XXII, 454.
Meyer et Wurster. — Dérivés de la dibromobenzine solide, S. ch., t. XVIII, 555.
Michaëlson. Sur le bromure de benzylidène et sur les deux carbures d'hydrogène qui en dérivent C. R., t. LX, 721.
Michaëlson et Lange. — Action de $PhCl^5$ sur le toluène, S. ch., t. XXIV, 407.
Miller. Purification des hydrocarbures, S. ch., t. XXI, 376.
Millon. Production de l'iodoforme, C. R., t. XXI, 828.
Mills. Nitration du chloroforme, S. ch., t. XVI, 271.
Miquel. Naphtaline benzylée, S. ch., t. XXVI, 2.
Mitchell. Purification de la paraffine, J. Ph. et ch., t. XXXVI, 527; 5e série.
Monnet et Nœlting. — Présence du métanitrotoluène dans le nitrotoluène commercial, S. ch., t. XXXII, 16.
Montgolfier (de). — Sur un nouveau mode de transformation du camphre en camphène, C. R., t. LXXXV, 286.
— Sur le dichlorhydrate de térébenthène, C. R., t. LXXXIX, 102.
— Sur divers dérivés de l'essence de térébenthine et du cymène, An. Phys. et ch. t. XIX, 145; 4e série.
— Sur le camphène, S. ch., t. XXX, 196.
— Polymère du menthène, S. ch., t. XXXI, 530.
Morel. Rech. sur le tétrachlorure de carbone et sur son emploi comme anesthésique, C. R., t. LXXXIV, 1460.
Morgan. Ethylphénylacétène, S. ch., t. XXV, 568.
Moride. Solubilité de l'iode dans la benzine, An. Phys. et ch., t. XXXIX, 451; 1853.
Morin. Action du Cl sur l'hydrogène bicarburé, An. Phys. et ch., t. XLIII, 225; 1830.
Morren. Sur la synthèse de l'acétylène, C. R., t. LV, 51. — Remarques de Berthelot, 156.
Morse et Remsen. — Oxydation de l'éthyltoluène bromé, S. ch., t. XXXII, 252.
Morton. Fluorescence du pyrène et du chrysène, S. ch., t. XXIV, 315.
— Sur le thallène ($C^{28}H^{10}$), S. ch., t. XXVIII, 572.
Mulder. Action de l'acide hypochloreux sur l'éthylène, J. Ph. et ch., t. XXVII, 135, 4e série.
Muller (H.). Benzine perchlorée, J. Ph. et ch., t. XLV, 285; 3e série.
— Sur une nouvelle méthode pour effectuer la substitution du chlore à l'hydrogène, An. Phys. et ch., t. LXVI, 199; 1862.
— Cymène et thymol, S. ch., t. XII, 315.
Muller et Crumps. — Préparation du tétrachlorure de carbone, S. ch., t. VI, 444.
Muller (W.). Action des carbures sur les oxydes, S. ch., t. II, 440.
Naquet. Sur le toluène trichloré, C. R., t. LV, 407.
— Sur un nouveau carbure du goudron de houille, C. R., t. LIX, 199.
Naudin. Préparation du cymène. — Action de Zn sur le térébenthène, S. ch., t. XXXVII, 110.
Naumann. Distillation des carbures aromatiques en présence de la vapeur d'eau, S. ch., t. XXX, 277 et 345.
Naunyn. Influence de la benzine sur la fermentation, S. ch., t. VI, 242.
Naunyn et Schultzen. — Hydrocarbures benzéniques, J. Ph. et ch., t. VIII, 394; 4e série.
Naunyn et Schultzen. — Hydrocarbures benzéniques, J. Ph. et ch., t. VIII, 394, 4e série.
Nentki. Oxydation du cymène dans l'économie, *Id.*, t. XVII, 175; 4e série.
Neuhof. Dérivés chlorés du toluène, S. ch., t. VIII, 92.
Neville et Winther. — Sur les six tribromotoluènes, les trois tétrabromotoluènes et le pentabromotoluènes, S. ch., t. XXXV, 449.
Névole (Milan). — Dérivés du butylène, J. Ph. et ch., t. XXVII, 191, 4e série.
— Butylènes isomériques, S. ch., t. XXIV, 97 et 122.
— Sur quelques dérivés de l'éthylvinyle, C. R., t. LXXXV, 514.
Névole et Tcherniak. — Cyanure d'éthylène, J. Ph. et ch., t. XXIX, 252, 4e série.
Nicol. Dosage de l'anthracène dans le goudron, S. ch., t. XXVI, 142.
Niemann. Action du chlorure de soufre sur l'éthylène, S. ch., t. II, p. 6 et 97.
Nietzki. Dérivés du xylène, S. ch., t. XXXV, 260.
Noad. Sur le cymène, J. Ph. et ch., t. XIII, 74, 3e série.
Oppenheim. Sur les hydrates d'essence de térébenthine, C. R., t. LV, 406.
— Action du brome et de l'iode sur l'allylène, C. R., t. LVIII, 977.
— Faits pour servir à l'histoire de l'allylène, C. R., t. LXI, 855.
— Isomérie du chlorure d'allyle et du propylène chloré, S. ch., t. X, 128.
— Action de l'acide sulfurique sur les carbures bichlorés, S. ch., t. XIII, 56.
— Action du chlore sur le trichlorure d'allyle; diallyle, S. ch., t. XVIII, 292.
— Cymène et essence de térébenthine, S. ch., t. XVII, 321, et t. XVIII, 357.
— Essence de citron, S. ch., t. XX, 560.

Orlowsky. Térébène et cymène, S. ch., t. XXI, 321 et 417.
Osten. Dérivés du diphényle, S. ch., t. XXII, 204.
Otto et Gruber. — Dérivés de la benzine et du toluène, S. ch., t. X, 132.
Otto et Lindow. — Acide xylène-sulfureux, S. ch., t. X, 147.
Otto et Witt. Métadichlorobenzine et dérivés, S. ch., t. XXIV, 201.
Otto et Möries. — Naphtaline monoiodée, S. ch., t. X, p. 477.
Ozanam. De l'anesthésie par les gaz carburés, C. R., t. LVI, 386.
Pabst. Amyltoluène, S. ch., t. XXV, 337.
Palm. β-chloro et β-bromonaphtalines, S. ch., t. XXVI, p. 409.
Parker et Wade. — Fabrication du gaz d'éclairage, S. ch., t. XXI, 574, et t. XXI, 235.
Paterno. Chlorobromure de carbone, S. ch., t. XVII, 212.
Paterno et Spica. — Propylbenzine normale, J. Ph., t. XXVI, 451, 4e série.
Pawloff. Carbure $C^{12}H^{12}$ obtenu par l'action de la potasse sur l'iodure de diméthyliso-propylcarbinol, S. ch., t. XXIX, 375.
Pébal. Action de l'acide hyperchloreux sur l'éthylène, S. ch., t. XXXIII, 12.
Peltier et Walter. — Emploi de la résine pour la fabrication du gaz d'éclairage, C. R., t. III, 898, et
— Rapport, t. VI, 460; Recherches sur les bitumes, C. R., t. XI, 146.
Pelouze et Millon. — Décomposition des matières organiques par la baryte, C. R., t. X, 48 et 84.
Pelouze (Eug.). — Emploi de la naphtaline, S. ch., t. IX, 250.
Pelouze et Cahours. — Hydrure de caproyle, S. ch., t. IV, 298; t. V, 228 et 404.
Perkin. Hydrocarbures homologues du styrolène, S. ch., t. XXX, p. 309.
— Action de la pyridine sur la naphtaline, S. ch., t. IV, 220.
— Chlorure du méthylène, S. ch., t. XII, 49.
— Chlorure de méthyle chloré, S. ch., t. XIII, 237.
— Dérivés de l'anthracène, S. ch., t. XIV, 456.
Persoz. Oxydation des essences par le bichromate de potassium, C. R., t. XIII, 433.
Personne. Recherches pour servir à l'histoire de l'essence de térébenthine, C. R., t. XLIII, 553.
Perrot. Isomère de bromure de propylène bromé, S. ch., t. 1, 61.
Pétrief. Dérivés azoïques des nitroluènes, S. ch., t. XX, 384.
Pettenkofer. Préparation du chloroforme, S. ch., A., t. III, 355.
Pfankuch. Sur le dipbényle, S. ch., t. XIV, 403.
Pfaundler. Iodhydrate d'éthylène bromé, S. ch., t. XIV, 403.
Philips. Procédé d'éclairage, S. ch., t. XIV, 344.
Piccard. Acide cantharique et carbure qui en dérive, S. ch., t. XXXI, 2 et 461.
Pierre (Isidore). — Sur un nouveau dérivé de la liqueur des Hollandais, C. R., t. XXV, 430.
— Chlorures de propyle et de butyle, S. ch., t. XVI, 114.
Pierre et Puchot. — Bromure propylique et butylique, C. R., t. LXXII, 279.
Piria. Action du sulfate d'ammoniaque sur les dérivés nitrés de la naphtaline, An. Phys. et ch., t. XLV, 332; 3e série.
Pinner. Chlorure d'allylène, S. ch., t. XXXVI, 666.
Plascuda. Dérivés du benzyle-toluène, S. ch., t. XXIII, 130.
Plascuda et Zincke. — Benzyltoluène, S. ch., t. XX, 466.
Poggiale, Sur l'acétylène, J. Ph. et ch., t. III, 365, 3e série.
Popoff et Zincke. — Oxydation des carbures aromatiques, S. ch., t. XVII, 500.
Porter et Lane. — Sur le gaz d'éclairage, S. ch., t. XVI, 389.
Portier. Action du chlorure d'aluminium sur la benzine et le chlorure de butyryle, S. ch., t. XXX, 146.
Post et Hubner. — Acide cyanhydrique par le dédoublement de la nitrobenzine, S. ch., t. XVIII, 128.
Pott. Préparation du cymène du camphre, S. ch., t. XII, 481.
Pouchet. Action de l'acide nitrique sur la paraffine, C. R., t. LXXIX, 320.
Poulenc. Préparation de l'iodoforme, J. Ph. et ch., t. XXII, 361, 3e série.
Prébisch. Préparation du nitrométhane, S. ch., t. XXI, 310 et 447.
Prud'homme. Action de l'acétate de chlore sur l'amylène, S. ch., t. XIV, 3;
— Sur l'acétylène, 385.
Prunier. Sur les carbures propyléniques, C. R., t. LXXVI, 98.
— Identité de l'éthylacétylène de synthèse avec le crotonylène, C. R., t. LXXVI, 1410; et S. ch., t. XX, 49.
— Action de l'acide iodhydrique sur le quercite, C. R., t. LXXXII, 1113.
— Sur les carbures pyrogénés des carbures américains, C. R., t. LXXXVIII, 386; et An. Phys. et ch., t. XVII, 5; 1879.
Prunier et David. — Sur certains produits cristallisés obtenus accessoirement dans le traitement des pétroles d'Amérique, C. R., t. LXXXVII, 991.

Puchot. — Recherches sur le butylène et sur ses dérivés, C. R., t. LXXXV, 757.
Rsdziazewsky. — Sur le phénylallyle, C. R., t. LXXVIII, 1553; et J. Ph. et ch., t. XX, 206, 4e série.
— Sur le stylbène, S. ch., t. XX, 272.
— Action du brome sur l'éthylbenzine, S. ch., t. XX, 400.
— Hydrocarbures de Zincke, S. ch., t. XX, 513.
— Phénylbrométhyle, S. ch., t. XXII, 210. — Phényllallyle, 317.
— Action du soufre sur le dibenzyle, S. ch., t. XXV, 209.
— Phénylbutyle, S. ch., t. XXVI, 407.
Reboul. Sur les trois derniers termes de la série des bromures d'éthylène bromé, C. R., t. LIV, 1229 et 1287.
— Sur l'acétylène et l'acétylène bromé, C. R., t. LV, 136.
— Sur les bromures et bromhydrates de valérylène, C. R., LVIII, 974.
— Sur le valérylène, nouvel homologue de l'acétylène, C. R., t. LX, 803.
— Sur quelques nouveaux dérivés bromés du valérylène et sur ses polymères, t. LXIV, 284 et 419.
— Combinaisons des hydracides avec l'éthylène et les propylènes bromés, C. R., t. LXX, 398 et 853.
— Sur deux nouveaux isomères du bromure de propylène, C. R., t. LXXIV, 613.
— Bromhydrate et chlorhydrate d'allylène. *Id.*, 669.
— Identité des bromhydrate et iodhydrate de propylène bromé avec les dybromhydrate et iodhydrate d'allylène. — Dibromhydrate d'allylène, *Id.*, 944.
— Sur les divers chlorures de propylène, C. R., t. LXXVI, 1270.
— Chlorobromures de propylène, C. R., t. LXXVIII, 1773.
— Constitution du propylène bromé, C. R., t. LXXIX, 317.
— Sur un nouveau propylène chloré, C. R., t. LXXXII, 377.
— Dérivés chlorés et bromés du propylène, An. Phys. et ch., t. XIV, 453, 4e série.
Reboul et Truchot. — Recherche sur les isomères dans la série acétylénique, C. R., t. LXV, 73.
Regnault. Éthylènes bromés et iodés, An. phys. et ch., t. LIX, 358; 1835.
— Action de l'acide sulfurique sur l'éthylène et sur un nouvel isomère de l'acide sulfonique, C. R., t. V, 113; et An. Phys. et ch., t. LXVI, 106; 1837.
— Nouvelle substance dérivée de $C^4H^4Cl^2$, An. Phys. et ch., t. LVIII, 301; 1835.
— Action du chlore sur la liqueur des Hollandais et le chlorure d'aldéhydène, An. Phys. et ch., t. LXIX, 151; 1838.
— Action de l'acide sulfurique sur la naphtaline, *Id.*, t. LXX, 87; 1837.
— Sur les chlorures de carbone, *Id.*, t. LXV, 104; 1839.
— Action du chlore sur les éthers hydrochloriques de l'alcool et de l'esprit de bois, *Id.*, t. LXXI, 355.
Remsen. Homologues de la naphtaline, J. Ph. et ch., t, IX, 395, 4e série.
Renard. Action de l'électrolyse sur la benzine, t. XLI, 175. — Sur le toluène, C. R., t. XLII, 965; sur le térébenthène, *Id.*, t. XC, p. 531.
— Distillation de la colophaue; Heptène, *Id.*, t. XCI, 419; t. XCII, 92 et 887.
Reverdin et Noetling. — Sur les positions α et β dans la naphtaline, S. ch., t. XXXIII, 407.
Riban. Carbures térébéniques et isomères, An. Phys. et ch., t. VI, 5, 215, 353 et 473; 1875.
Riche. Recherches sur les acides bibasiques et sur un nouveau carbure dérivé de l'acide œnanthylique, C. R., t. L, 815.
— Faits pour servir à l'histoire de la benzine, C. R., t. LIII, 586.
— Nouvel hydrocarbure dérivé de l'acide sébacique, P. S. ch., t. II, 127.
— Benzines monochlorée et monobromée, P. S. ch., V, 501.
Riche et Bérard. — Sur les composés bromés de la benzine, C. R., t. LIX, 141, et S. ch., t. II, 205.
Richter. Position des groupes substitués de la benzine S. ch., t. XIII, 240; t. XVI, 121, et t. XVIII, 179.
— Diphénylméthane, S. ch., t. XXXVI, 253.
Riese. Sur la β-dibromobenzine, S. ch., t. XII, 374.
— Diphénylbenzine, S. ch., t. XIV, 290, et t. XV, 115.
Riess. Isobutylbenzine, S. ch., t. XIV, 393.
Rieth. Sur l'acétylène, S. ch., t. IX, 64.
Rilliet et Ador. — Constitution de la benzine, S. ch., t. XXIV, 485.
Ritthsusen. Sur quelques hydrogènes carbonés de l'huile de goudron légère, J. Ph. et ch., t. XXVI, 71; 1854.
Robinet (Ed.). — Dérivés du mésitylène, S. ch., t. XXXI, 241.
Robiquet et Colin. — Sur l'huile de gaz oléfiant, An. Phys. et ch., t. XCV, 106; 1816.

Rodenburg. Oxycymène et thyocymène, S. ch., t. XX, 402.

Rohard. Sur la paraffine, A. Soc. ch., I, 25.

Rommier. Sur les cumènes et xylènes isomériques du goudron de houille. C. R., t. LXX, 641, et S. ch., t. XIV, 302.

— Huiles de houille et mésitylène, S. ch., t. XVIII, 49, 70 et 71.

— Dérivés nitrés des homologues de la benzine. S. ch., t. XIX, 434.

Romburgh. Sur un propane trichloré, S. ch., t. LVII, 98.

Ronalds. Sur les pétroles d'Amérique, S. ch., t. VI, 135.

Rose. Acides sulfoconjugués du mésitylène, S. ch., t. XV, 276.

Rosentiehl. Recherches sur la constitution du toluène et sur les alcaloïdes qui en dérivent, C. R., t. LXVIII 602. — Observations de Berthelot, *Id.*, 606.

— Dérivés du toluène, An. Phys. et ch., 189; 4e série. — Nitrotoluène, *Id.*, t. XXVII, 433.

— Bromotoluène, S. ch., t. XIII, 69, 122 et 172.

Rossignon. Recherches sur la naphtaline, C. R., t. XII, 179.

— Action de la naphtaline sur les corps gras, C. R., t. XIV, 613.

Roussin. Naphtaline et ses dérivés, C. R., t. LII, 796, 667 et 1035.

— Réclamation de Perkin sur une nouvelle matière colorante dérivée de la naphtaline, 860. — Même sujet : Dumas, 1035. — Roussin, 1145 et 1177; — Persoz, 1145 et 1178; — Jacquemin, 1180; — Scheurer-Kestner, 1182; — Dusart, 1183.

— Sur la nitronaphtaline, J. Ph. et ch., t. XL, 118, 3e série.

— Emploi du nitrosulfure de fer pour l'essai du chloroforme, P. S. ch., t. I, 96.

— Sur les naphtalines nitrées, P. S. ch., III, 239 ; A, III, 172 ; A, IV, 728.

Rubien. Œnanthylidène et caprylidène, S. ch., t. IX, 480.

Sabaneeff. Points d'ébullition des dérivés halogénés de l'éthylène et de l'éthane, S. ch., t. XXXIV, 323.

— Recherches sur l'acétylène, S. ch., t. XXV, p. 405.

— Sur le dibromure d'acétylène, S. ch., t. XXVII, 369.

Salewsky. Transformation de l'isobutylène en chlorure butylique tertiaire, S. ch., t. XIX, 309.

Salkowsky. Dinitrobenzine et nitrophénol, S. ch., t. XXII, 132, et t. XXIII, 117.

Saussure (Th. de). — Du gaz oléfiant, An. Phys. et ch., t. LXXVIII, 57, 1811. Sa composition en volume et en poids par Gay-Lussac, *Id.*, t. XCV, 311; 1815.

Sawitsch. Transformation de l'éthylène monochloré en acétylène, C. R., t. LII, 157.

— Transformation du propylène monobromé en un nouvel hydrocarbure, l'allylène, C. R., t. LII, 1330.

Sajchelyi. Solidification du chloroforme et de l'iodure d'éthyle, S. ch., t. XV, 205.

Saytzeff. Ordre d'addition de l'acide iodhydrique aux carbures d'hydrogène, S. ch., t. XXIV, 546.

— Carbures dérivés de l'allyldiméthylcarbinol, S. ch., t. XXXI, 72.

Schad. Action du bromure d'éthylène sur la brucine, P. S. ch., t. IV, 46.

Schaeffer. Gaz d'éclairage au moyen de l'eau et des hydrocarbures liquides, A. S. ch., t. IV, 245.

Schaper. Dérivés du cumène, S. ch., t. VIII, 97; son oxydation, t. XI, 81.

Scharling. Tolène, styrol et métastyrol, An. Phys. et ch., t. XLVII, 385, 3e série.

Schepper. Xylène, S. ch., t. VI, 472; Nitroxylène, *Id.*, t. X, 146.

Schickendanz. — Coefficient d'absorption de l'hydrure d'éthylène, An. Phys. et ch., t. LIX, 123, 3e série.

Schiel. Distillation de la colophane, J. Ph. et ch., t. XXXVIII, 394, 3e série.

Schiff. Sur l'éthylène et l'éthylidène, C. R., 637, et 1023, t. LVIII.

— Sur la nitrobenzine, J. Ph. et ch., t. XXXVIII, 78, 3e série.

— Nitrobenzine par l'essence de térébenthine, A. S. ch., t. I, p. 270.

— Dérivés de l'éthylidène, S. ch., t. II, 201.

Schlagdenhauffen. — Action de l'iodure d'éthyle sur les acétates, les formiates et les oxalates, C. R., t. XCVIII, 1121.

Schmidt et Schultz. — Sur les diphénylbenzines, S. ch., t. XXXII, 226.

Schneider. Constitution du diamylène, S. ch., t. XIV, 446.

Schœnbein. Oxydation de l'alcool en présence des hydrocarbures, S. ch., t. IX, 74.

Schoop. Action de la diméthylaniline sur le bromure d'éthylidène et le tétrabromure d'acétylène, S. ch., t. XXXVI, 379.

Schorlemmer. — Sur les hydrures des radicaux alcooliques contenus dans les produits de la distillation du cannel-cool, An. Phys. et ch., t. LXVIII, 210, 3e série.

— Relations chimiques des radicaux alcooliques, *Id.*, t. I, 493, 4e série.

— Action du chlore sur le méthyle, *Id.*, t. III, 456, 4e série.

— Sur les carbures $C^{2n}H^{2n+2}$, *Id.*, t. XIV, 458.

— Sur les dérivés du propane, *Id.*, t. XIX, 439.

Schorlemmer. — Identité du méthyle et de l'hydrure d'éthyle, J. Ph. et ch., t. IV, 311, 4e série.
— Nouveaux dérivés du goudron, *Id.*, t. IV, 311, 4e série.
— Hydrure d'heptyle, S. ch., t. I, 188. — Radicaux alcooliques, *Id.*, 56 et 461.
— Nouvelle série d'hydrocarbures, S. ch., t. VII, 250.
— Diisopropylène et amylisopropylène, S. ch., t. X, 129.
— Dérivés du propane, *Id.*, t. XII, 358; t. XIII, 227.
— Combinaisons octyliques et hydrure d'hexyle, *Id.*, t. XIV, 260.
— Heptanes du pétrole, *Id.*, t. XIX, 209.
— Hydrocarbures du gaz des marais, *Id.*, t. XV, 208.
Schoyen. Préparation de l'éthyle, J. Ph. et ch., t. XLVI, 68, 5e série.
Schrohe. Transformation de l'allylène en mésitylène, S. ch., t. XXIV, 209.
Schrotter. Action du zinc sur le camphre, S. ch., t. XXXVI. 40.
Schuller. Purification de l'anthracène, S. ch., t. XIV, 422.
Schultz. Sur le diphényle, J. Phys. et ch., t. XXII, 75, et t. XXV, 157, 4e série.
— Diphénylbenzine, S. ch., t. XX, 295.
— Action de la chaleur sur l'essence de térébenthine, *Id.*, t. XXIX, 29.
— Constitution du phénanthrène, *Id.*, t. XXX, 389; t. XXXIII, 272, et t. XXXV, 254.
— Benzérythrène, *Id.*, t. XXX, 390.
Schultz et Japp. — Présence du méthylanthracène dans le goudron de houille, J. Ph. et ch., t. XXVII, 305, 4e série.
Schutzenberger. — Préparation facile du méthyle ou méthylure de méthyle, C. R., t. LXI, 487, e S. ch., t. IV, 278.
— Action de l'iode sur quelques carbures aromatiques, C. R., t. LXXV, 1767, et J. Ph. e ch., t. XVII, 285, 4e série.
— Action de l'acide sulfurique sur les chlorures de carbone, S. ch., t. XIII, 482.
— Action de l'iode sur le toluène, S. ch., t. XIX, 51.
— Action de la potasse sur le bromure d'éthylène bromé, *Id.*, t. XIII, 423.
— Action de l'iode sur l'essence de térébenthine, *Id.*, t. XIV, 3.
— Action de l'acétate de chlore sur l'éthylène, *Id.*, t. IV, 438. — Sur l'acétylène, t. XIII, 483.
— Action de O^2 et de AzO^2 sur l'éthylène au rouge, *Id.*, t. XXXI, 482.
Schutzenberger et Jonine. — Sur la composition des pétroles du Caucase, C. R., t. XCI, 823.
Schwartzer. Dérivés halogénés de l'anthracène, S. ch., t. XXIX, 64.
Schwarz. Nouveau mode de préparation du triméthylméthane, S. ch., t. XXXVII, 24; tétraphénylétbylène, p. 26.
Séguin. Distillation des matières animales pour obtenir le gaz d'éclairage, C. R., t. IX, 410.
Sellards. Liquides hydrocarburés, S. ch., t. XXI, 286.
Sérullas. Hydrocarbures chlorés et bromés, J. Ph. et ch., t. IX, 514; t, X. 454; t. XIII, 365, et t. XII, 227; 1823 à 1827. — Vogel, *Id.*, 631; 1826.
Semenoff. Iodhydrates d'acétylène et d'allylène, S. ch., t. V, 446.
Silva. Sur la synthèse du diméthylpropane et sur un nouveau mode de formation du dibenzyle, C. R., t. LXXXIX, 606.
— Action de l'acide iodhydrique sur le chloroiodure de propylène et sur le chlorure d'isopropyle, C. R., t. LCIII, 739.
— Diisopropyle, S. ch., t. XIX, 98, 147 et 194; t. XXII, 50.
— Synthèse de l'isopropylbenzine, S. ch., t. XXVIII, 529.
— Méthylisopropylbenzine du toluène en présence du chlorure d'aluminium, S. ch., t. XXIX, 193.
— Diphénylpropylène obtenu par l'action du chlorure d'aluminium sur le chlorure de propylène et la benzine, S. ch., t. XXXI, 2.
— Nouveaux carbures d'hydrogène, S. ch., t. XXXIV, 694.
Simiensky. Sur quelques dérivés du phénanthrène, S. ch.. t. XXXV, 396.
Simpson. Synthèse de l'acide succinique en partant du chlorure d'éthylène, C. R., t. LXV, 351, et S. ch., t. VIII, 436.
— Sur le cyanure d'éthylène, An. Phys. et ch., t. LXI, 224, 3e série.
— Action du chlorure d'iode sur l'iodure d'éthylène et sur le propylène, *Id.*, t. LXV, 366, et t. LXVIII, 209.
— Transformation directe de l'iodure d'allyle en iodure de propyle, *Id.*, t. LXIX, 383.
— Action de l'ammoniaque sur le tribromure d'allyle, S. ch. P., t. I, 73.
— Bromoiodure d'éthylène, S. ch., t. XXII, 128 : chloroiodure et bromoiodure d'éthylène, *Id.*, t. XXXI, 411.
Smith (Th.). Hydrure d'amyle, J. Ph. et ch., t. XXXII, 304, 4e série.
— Nitroanthracène, son isomère, J. Ph. et ch., t. XIX, 169, 4e série.

Smith (Th.) Purification du phénanthrène, J. Ph. et ch., t. XX, 474.
— Anthracène et chrysène, *Id.*, t. XXIII, 153.
Smith (W). Nouvelle méthode de préparation des hydrocarbures : diphényle et isodinaphtyle, S. ch., t. XXVII, 305.
— Action des chlorures volatils sur quelques carbures d'hydrogène, S. ch., t. XXX, 196.
— Nitrophénanthrène. S. ch., t. XXXIII, 113.
— Synthèse de la phénylnaphtaline, *Id.*, t. XXXIV, 304.
Smith (R.) et Gehren. — Fluobenzine, J. Ph. et ch., t. XV, 94.
Sobrero. Sur un nouveau composé d'essence de térébenthine, C. R., t. XXXII, 66.
Sorokin. Action de l'acide iodhydrique sur quelques dérivés de l'éthylène, S. ch., t. XV, 71.
— Structure du chloroiodure de propylène, *Id.*, t. XVII, 119.
— Oxydation du diallyle, *Id.*, t. XXXI, 72.
Sostemann. Applications de la paraffine, S. ch., t. VII, 532.
Soubeiran. Note sur la préparation du chloroforme, C. R., t. XXV, 799, et J. Ph. et ch., t. XII, 421, 3e série.
Spitzer. Sur un camphène, S. ch., t. XXXII, 316.
Stacewicz. Homologues de la naphtaline, S. ch., t. XII, 155.
Stadler. Combinaison du chlorure d'iridium avec l'éthylène, S. ch., t. XVII, 54.
Staedlel (W.). — Régularité des points d'ébullition des dérivés chlorés de l'éthane, S. ch., t. XXXI, 234.
Stavely. Napthaline pure, S. ch., t. XXXVII, 329.
Steiner. Dibromométhane, S. ch., t. XXII, 281.
Stelling. Sur le dibenzyle, C. R., t. IX, 493, et t. VII, 169.
Stempnowsky. — Action de la potasse caustique sur le bromure d'éthylène, S. ch., t. XXVIII, 154.
Stenhouse. Dérivés sulfuriques de la naphtaline, S. ch., t. XXVII, 38.
— Paraffines normales, S. ch., t. XXX, 189.
— Dérivés de la naphtaline, *Id.*, 221.
Stokvis. Solubilité de l'indigo dans le chloroforme, S. ch.. t. XI, 513.
Struve. Dérivés du phénanthrène, S. ch., t. XXVIII, 308.
Suida. Nouvelle synthèse de l'acétylène, S. ch., t. XXXV, 681.
Tawildarow. Nouvel hydrocarbure (Nonone), S. ch., t. XI, 419.
Thenard. Liquéfaction et solidification de l'acétylène, S. ch., t. XXI, 351.
Thoerner et Zincke. — Transformation des dérivés de l'orthobenzyltoluène en dérivés de l'anthracène, S. ch., t. XXX, 313.
Thorpe. Action du brome sur l'éthylbenzine, S. ch., t. XV, 373.
Thorpe. Action de la chaleur sur la paraffine, S. ch., t. XVIII, 245.
Tiemann. Dérivés du nitrotoluène, *Id.*, t. XIV, 297.
Tilden. Action du chlorure de nitrosyle sur l'essence de térébenthine, S. ch., t. XXV, 30.
Tilden et Stenstone. — Nitrosoterpènes isomériques, S. ch., t. XXIX, 325.
Toenniès. Action de l'acide azoteux sur les carbures non saturés, J. Ph. et ch., t. XXIX, 568, 4e série, et S. ch., t. XXXI, 551 ; t. XXXII, 407.
Tollens. Action du sodium sur le chlorure d'éthylidène, S. ch., t. VI, 331.
— Dérivés allyliques, *Id.*, t. XI, 3, 275, 396 et 398.
Tougolesoff. Condensation du valérylène, S. ch., t. XXIX, 215.
— Sur le carbure $C^{20}H^{16}$, S. ch.. t. XXXIII, 533.
Truchot. Décomposition des substances organiques liquides par l'étincelle électrique avec production des carbures fondamentaux, C. R., t. LXXXIV, 714.
Tschaikowski. — Nouvel hexylène, S. ch., t. XVIII, 76.
Tscherniak. Nitrobutane tertiaire, S. ch., t. XXIII, 22.
Tuchschmid. Anthracène mononitré, S. ch., t. XV, 128.
Verson et Bauer. — Relation entre l'amylène et l'essence de térébenthine, An. Phys. et ch., t. XIX, 455, 4e série.
Viggera. Cristaux de l'essence de térébenthine, J. Ph. et ch., t. X, 63, 3e série.
Villiers. Sur le bromure d'éthylène tétranitré, C. R., t. XCIV, 1122.
Vogel. Solubilité de la paraffine, S. ch., t. VI, 465.
— Sur la benzine du commerce, J. Ph. et ch., t. XXXV, 317 ; 3e série.
Vohl. Sur la fabrication de la nitrobenzine, J. Ph. et ch., t. XLIV, 90 ; 3e série.
— Industrie de la naphtaline, *Id.*, VII, 399 ; 4e série.
— Dérivés de la benzine, *Id.*, t. VI, 69.
— Action de l'acide azotique sur les benzines chlorées, S. ch., t. VII, 424.
— Naphtaline pure, S. ch., t. IX, 233 et 336.
Wachendorff. Chlorures de benzyle nitrés, S. ch., t. XXVI, 84.
Wahlforss. Bromonaphtaline, S. ch., t. IV, 488.

Wald. Nitréthane, S. ch., t. XXVI, 369.
Walitzki. Transformation de la cholestérine en cholestène par le sodium, C. R., t. XCII, 195.
— Note sur la terpine, C. R., t. XCIV, 90.
Wall. Bromuration des carbures de la série grasse, S. ch., t. XXVII, 268.
Wallach et Bischoff. — Monochloracétylène, S. ch., t. XXXI, 233.
Walker. Benzyléthylbenzine, S. ch., t. XVIII, 402.
Wanklyn. Sur les combinaisons de l'éthyle avec les métaux, An. Phys. et ch., t. LV, 342; 3e série.
Wanklyn et Thann. — Action des métaux sur la liqueur des Hollandais, J. Ph. et ch., t. XXXVII, 160; 3e série.
Walter. Sur un nouveau carbure de l'essence de menthe, C. R., t. VI, 472, et t. VIII, 912.
— Action de l'acide phosphorique sur l'acide camphorique, An. Phys. et ch., t. LXXV, 212; 1840. — Sur le menthène, *Id.*, t. LXXII, 87.
Warren de la Rüe. — Action de l'acide azotique sur les carbures de la série benzoïque, P. S. ch., IV, 137.
Wheeler. Action qu'exerce sur l'essence de térébenthine et sur le camphre l'acide hypochloreux aqueux, C. R., t. LXV, 1046, et S. ch., t. X, 288.
Wheeler et Wegscheider. — Formules graphiques des carbures benzéniques, S. ch., t. XXXVI, 456.
Werigo. Action de l'amalgame de sodium sur la nitrobenzine, An. Phys. et ch., t. VI, 479, 4e série, et S. ch., t. V, 279.
Widmann. Dérivés chlorés de naphtaline, S. ch., t. XXVIII, 505.
Wilde (de). Préparation de l'acétylène, J. Ph. et ch., t. XX, 158, 4e série.
— Sur l'acétylène, S. ch., t. V, 172; — Action de l'hydrogène, 175; t. XII, 103, et t. XXI, 446.
— Action de la chaleur sur le chlorure d'éthylène-acétylène, S. ch., t. I, 402.
— Action de l'électricité sur les carbures, S. ch., t. VI, 267 et t. XXI, 444.
Williams. Distillation du boghead, An. Phys. et ch., t. LIII, 49; 3e série.
— Dérivés du diisobutyle, S. ch., t. XXIX, 127.
Williamson. Sur quelques nouveaux dérivés du chloroforme, An. Phys. et ch., t. XLIV, 54; 3e série.
Willgerodt. Chloronitrobenzine et dinitrochlorobenzine, S. ch., t. XXVII, 272 et 513.
— Action de la dinitrobenzine-α sur les carbures aromatiques, S. ch., t. XXXI, 368.
Witting et Post. — Sulfoxylènes isomériques, S. ch., t. XXIX, 177.
Woelkel. Distillation des bois : eupione, An. Phys. et ch., t. XXXV, 105, 3e série.
Wöhler. Production de l'acétylène par le carbure de calcium, J. Ph. et ch., t. XLII, 535; 1862.
— Sur le gaz oléfiant, *Id.*, t. XXVI, 216; 3e série.
Wreden. Action de l'acide iodhydrique sur le toluène, S. ch., t. XXIV, 458.
— Constitution de la naphtaline, S. ch., t. XXVI, 560.
— Hydronaphtalines, S. ch., t. XXVIII, 111.
Wreden et Znatowich. — Action de l'acide iodhydrique sur la naphtaline, *Id.*, t. XXVI, 449.
Wright. Recherches sur les cymènes de diverses origines, S. ch., t. XX, 298.
Wroblewski. Action de l'acide sulfurique sur le bromure d'éthylène et sur l'iodure d'éthylène, S. ch., t. XII, 354.
— Dérivés du toluène, *Id.*, t. XII, 387; t. XIV, 292, et t. XXII, 450.
— Dibromotoluène, *Id.*, t. XIV, 296, et t. XVI, 132.
— Dérivés halogénés du toluène, *Id.*, t. XXI, 223.
— Action du brome sur les dibromobenzines, *Id.*, t. XXII, 450.
— Ethyltoluène, S. ch., t. XXIII, 179. — Métaéthyltoluène, t. XXIV, 203.
— Constitution des dérivés de la benzine, *Id.*, t. XXIV, 452, et t. XXVIII, 87.
— Éthyldiméthylbenzine, *Id.*, t. XXVII, 66.
— Orthoxylène, *Id.*, t. XXXIII, 538; Nitroxylène, t. XXXIV, 532.
Wurster. Dibromobenzines, S. ch., t. XXI, 129. — Dinitrobenzines, 196, t. XXII, 376.
Wurtz. Note sur la liqueur des Hollandais, C. R., t. XLV, 228.
— Sur l'oxyde d'éthylène, C. R., t. XLVIII, 101.
— Transformations du gaz oléfiant en acides organiques complexes, C. R., t. LI, 162.
— Sur un nouveau mode de formation des carbures d'hydrogène, C. R., t. LIV, 587.
— Note sur l'hydrate d'amylène, C. R., t. LVI, 793. — Observations de Berthelot à ce sujet, 844.
— Recherches sur quelques carbures d'hydrogène, C. R., t. LVI, 354. — Note sur les hydrates d'acide chlorhydrique, *Id.*, 715.
— Nouvelles observations concernant l'action du chlorure de zinc sur l'alcool amylique, C. R., t. LVII, 392.

Wurtz. Sur les produits d'oxydation de l'hydrate d'amylène, C. R., t. LVIII, 571.
— Sur le dihydrate de diallyle, C. R., t. LVIII, 460.
— Transformation du diallyle en hexylène, C. R., t. LVIII, 1087.
— Transformation des carbures en phénols, C. R., t. LXVI, 749.
— Synthèse du méthylallyle, *Id.*, 1088.
— Synthèse d'un nouvel isomère du butylène, l'éthylvinyle, C. R., t. LXVIII, 841.
— Sur les radicaux alcooliques mixtes, An. Phys. et ch., t. XLIV, 275; 3e série.
— Butylène et hydrure de butyle, *Id.*, t. XLII, 138.
— Sur quelques bromures d'hydrogène carbonés, *Id.*, t. LI, 84.
Wyschnegradsky. — Condensation de l'isoamylène, S. ch., t. XXIV, 361.
— Isomérie des amylènes, S. ch., t. XXVII, 261 et 452, et t. XXXI, 452.
Young. Sur les carbures des pétroles, S. ch., t. XVIII, 557, et t. XIX, 95 et 286.
Zagoumenny. Tétraphénylméthane; sa structure, S. ch., t. XXXIV, 319.
Zeidler. Combinaisons des benzines chlorées avec le chloral, S. ch., t. XXIII, 559.
— Anthracène et dérivés, S. ch., t. XXVI, 89; t. XXXI, 468.
Zetter. Dérivés chlorés et bromés du phénanthrène, S. ch., t. XXX, 385.
Ziegler et Kelbe. — Synthèse du méta-isopropyltoluène par le chlorure d'aluminium, S. ch., t. XXXVI, 180.
Zinin. Sur quelques faits servant à compléter l'histoire de la série benzylique ou stilbique, C. R., t. LXVII, 720.
— Sur le benzyle, An. Phys. et ch., t. LXIII, 57; 3e série.
Zincke. Formation de l'anthracène par le chlorure de benzyle, J. Ph. et ch., t. XXI, 443, 4e série, et S. ch., t. XXII, 216.
— Nouveaux carbures aromatiques. — Ditolyle, S. ch., t. XV, 264 et 265.
— Dibenzyle et stilbène, *Id.*, t. XVIII, 359.
— Dérivés méthylés de l'anthracène, *Id.*, t. XXX, 400.
Zincke et Rinne. — Sur une seconde dinitrobenzine, J. Ph. et ch., t. XXI, 272.
— Sur une troisième dinitrobenzine, *Id.*, t. XXII, p. 394.

TABLE DES MATIÈRES

PREMIÈRE PARTIE

GÉNÉRALITÉS

CHAPITRE PREMIER

CHAPITRE II

CHAPITRE III

CHAPITRE IV

CHAPITRE V

CHAPITRE VI

CHAPITRE VII

CHAPITRE VIII

CHAPITRE IX

CHAPITRE X

DEUXIÈME PARTIE

DESCRIPTION DES CARBURES D'HYDROGÈNE

CHAPITRE PREMIER

CARBURES A DEUX ÉQUIVALENTS DE CARBONE.

CHAPITRE II

CARBURES A QUATRE ÉQUIVALENTS DE CARBONE.

CHAPITRE III

CARBURES A SIX ÉQUIVALENTS DE CARBONE.

CHAPITRE IV

CARBURES A HUIT ÉQUIVALENTS DE CARBONE.

CHAPITRE V

CARBURES A DIX ÉQUIVALENTS DE CARBONE.

CHAPITRE VI

CARBURES A DOUZE ÉQUIVALENTS DE CARBONE.

CHAPITRE VII

CARBURES ÉTHYLÉNIQUES ET FORMÉNIQUES A ÉQUIVALENTS ÉLEVÉS. — PÉTROLES.

SÉRIE BENZÉNIQUE

CHAPITRE VIII

SÉRIE POLYACÉTYLÉNIQUE

CHAPITRE IX

CHAPITRE X

GROUPE DES CARBURES $C^{2n}H^{2n-14}$

CHAPITRE XI

GROUPE DES CARBURES $C^{2n}H^{2n-16}$

CHAPITRE XII

GROUPE DES CARBURES $C^{2n}H^{2n-18}$

CHAPITRE XIII

GROUPE DES CARBURES $C^{2n}H^{2n-20}$

CHAPITRE XIV

GROUPE DES CARBURES $C^{2n}H^{2n-22}$

CHAPITRE XV

CARBURES PYROGÉNÉS DIVERS

CHAPITRE XVI

SÉRIE CAMPHÉNIQUE